PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 20 — 15. Oktober 1934. Redaktionsschluß für Nr. 22 am 1. November 1934. — 35. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

H. Nitka, Charakterisierung inhomogener Röntgenstrahlen. S. 801.

W. Möbius, Der Torsionsmodul des Nickels bei höheren Temperaturen unter gleichzeitiger Magnetisierung. II. S. 806.

R. Renner, Die Temperaturabhängigkeit der Rotationswärme des Methans. S. 811.

Berichte:

H. Alterthum u. R. Rompe, Bericht über die Erforschung der freien Alkalimetalle (1930 bis 1933). S. 814.

Zuschriften:

E. Patai, Über die Bestimmung der Bewegungsgröße der Leitungselektronen. S. 837.

Besprechungen:

H. Dingler, Die Grundlagen der Geometrie. S. 838.

Handwörterbuch der Naturwissenschaften. III., IV., und VIII. Band. S. 838.

Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. Bd. VI. S. 838.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Band 1, Abschnitt I. S. 839.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Band 6, Abschnitt III. S. 839.

W. Kolhörster und L. Tuwim, Physikalische Probleme der Höhenstrahlung. S. 840.

Nachrichten. S. 840.

Gesuche. S. 840.

ABHANDLUNGEN.

Charakterisierung inhomogener Röntgenstrahlen.

Von H. Nitka.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

I. Einleitung.

Die Angabe einer Röntgenstrahlendosis oder -Dosisleistung bedarf zu ihrer Vollständigkeit stets einer Charakterisierung der Strahlenqualität oder Strahlenhärte. Völlig erschöpfend ist diese nur durch Mitteilung der gesamten spektralen Dosisverteilung zu geben, wie man sie etwa im Röntgenspektrometer erhalten würde, wenn man zur Messung der Dosisleistung jeder einzelnen Wellenlänge eine härteunabhängige, in „Röntgen" (*r*) geeichte Ionisationskammer benutzt. Für die Praxis ist dieses Verfahren weitaus zu umständlich. Auch ist eine so eingehende Charakterisierung meist nicht erforderlich. Man benutzt daher lieber summarische Verfahren, die auf Grund einfach auszuführender Messungen gerade so viel liefern, wie vonnöten ist. Man hat „mittelbare Verfahren", bei welchen lediglich die Erzeugungsbedingungen der Strahlen (Spannung an der Röhre, Form der Spannungskurve, Filterung, Antikathodenmaterial) bestimmt werden, zu unterscheiden von „unmittelbaren Verfahren", bei welchen Absorptionsmessungen an der Strahlung selbst ausgeführt werden. Im Interesse der Einfachheit war man anfangs bemüht, den Härtegrad der Strahlung durch eine einzige Zahlenangabe zu charakterisieren. Z. B. machte man eine Aussage über die Röhrenspannung, indem man entweder deren Höhe in Kilovolt oder den größten Abstand einer parallel zur Röhre geschalteten Funkenstrecke in Zentimetern, bei der diese gerade noch ansprach (mittelbare Methode) angab. Oder man ermittelte die sog. „Halbwertschicht" (HWS) in einem bestimmten schwächenden Material, z. B. Kupfer oder Aluminium (unmittelbare Methode)[1]. Die Verfeinerung der Röntgentechnik hat aber dazu geführt, daß solche einfachen Angaben als unzureichend empfunden wurden. Es ist ja bekannt, daß z. B. eine mit einer bestimmten Spannung erzeugte Röntgenstrahlung durch zunehmende Filterung immer härter wird. Zwei bei gleicher Röhrenspannung erzeugte Strahlungen brauchen also durchaus nicht gleichwertig zu sein. Ebenso kann man eine bestimmte Halbwertschicht auf mancherlei Weise erzielen, indem man entweder bei einer relativ geringen Spannung relativ stark filtert, oder aber bei einer höheren Spannung geringere Filterdicken wählt. In diesem Falle ist bei gleicher Halbwertschicht die mit der höheren Spannung und geringerem Filter erzeugte Strahlung inhomogener als die mit niedrigerer Spannung und stärkerem Filter erzeugte. Man sieht also, daß eine einzige Zahlenangabe zur Härtecharakterisierung in keinem Falle ausreicht. Bei der mittelbaren Charakterisierung muß die Spannungsangabe durch eine

1) Auch Instrumente wie die Wehneltskala und ähnliche bilden einen Versuch zur Härtecharakterisierung durch eine einzige auf Grund eines Absorptionsversuches zu gewinnende Zahlenangabe.

Filterangabe ergänzt werden. Bei der unmittelbaren Charakterisierung muß zu der Angabe der Halbwertschicht eine Aussage über den Inhomogenitätsgrad hinzutreten. Hier wäre einiges über die Vorzüge des mittelbaren bzw. des unmittelbaren Verfahrens einzuschalten. Man könnte zunächst meinen, daß das mittelbare Verfahren durch Angabe der Spannung und der Filterung den Vorzug verdiene, da es einfach und erschöpfend zu sein scheint. Praktisch liegen die Dinge aber so, daß weder die genaue Angabe der Spannung noch der Filterung eine einfache Sache ist. Die Funkenstreckenmessung liefert lediglich die Scheitelspannung an der Röhre, ist also nur bei konstanter Gleichspannung oder bei völlig definiertem zeitlichen Spannungsverlauf, etwa sin-Form, eindeutig. Die praktischen Verhältnisse weichen aber hiervon je nach Art der benutzten Apparatur und der Röhrenbelastung in mannigfaltiger, meist nicht genau bekannter Weise ab. Die Filterung findet zum Teil bereits innerhalb der Röntgenröhre in einem je nach der Bauart der Antikathode und der Dicke der Röhrenwand verschiedenen und meist unbekannten Grade statt. Dies bedeutet eine nicht unwesentliche Komplikation. Gegen die unmittelbare Methode kann man sagen, daß die wirklich strenge Angabe der Homogenität nicht einfach sein könne, da man dazu streng genommen die Dosisleistung für jede vorkommende Komponente der Strahlung oder wenigstens den gesamten Verlauf der Schwächungskurve von der Filterdicke o bis ∞ ermitteln müßte. Hier lehrt aber wiederum die Praxis, daß man so weit nicht zu gehen braucht, sondern daß es in der Tat möglich ist, durch nur eine Zahl den Inhomogenitätsgrad so weit zu kennzeichnen, daß damit die derzeitigen praktischen Forderungen ausreichend befriedigt werden.

II. Der Begriff des Inhomogenitätsgrades.

Christen[1]) machte bereits den Vorschlag, der von Holthusen[2]) erneut aufgegriffen wurde, als Maß für den Inhomogenitätsgrad das Verhältnis der zweiten zur ersten HWS zu verwenden, das ist das Verhältnis der Filterschicht, die die auf die halbe Dosisleistung geschwächte Ausgangsstrahlung nochmals auf ihren halben Wert schwächt, zu der Filterschicht, die die Dosisleistung der Ausgangsstrahlung um ihren halben Betrag vermindert. Dieser Vorschlag besagt: „Strahlungen mit gleichem Verhältnis der zweiten zur ersten HWS haben praktisch den gleichen Schwächungsverlauf, sie werden als isohomogen bezeichnet." Dies wird graphisch zur Anschauung gebracht, indem man in der Kurve, welche die Dosisleistung in Bruchteilen der Ausgangsdosisleistung als Funktion der Filterdicke darstellt, die erste HWS als Maßeinheit für die Abszissenachse wählt (vgl. Abb. 1[1])). h bedeutet den Inhomogenitätsgrad, also das Verhältnis der zweiten zur ersten HWS. $h = 1$ würde insbesondere einer homogenen (monochromatischen) Strahlung entsprechen. Im physikalischen Sinne bedeutet also Isohomogenität zweier Röntgenstrahlgemische, daß ihre in der beschriebenen Weise gezeichneten Schwächungskurven vollkommen zusammenfallen.

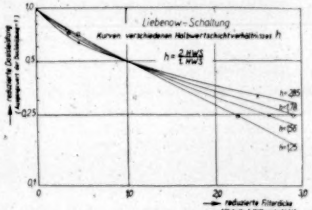


Abb. 1. Dosisschwächung (logarithmische Ordinate) in Abhängigkeit von der Filterdicke (Abszisse: Maßeinheit erste HWS) bei verschiedenen Inhomogenitätsgraden h.

In analytischer Form ausgedrückt bedeutet dies folgendes: Die Messung mit der Ionisationskammer gibt als Verhältnis der Dosis vor und hinter einem Filter der Dicke L folgenden Wert[2]):

$$\frac{D_L}{D_0} = e^{-\int_0^L \mu_l dl} \qquad (1)$$

(für homogene Strahlungen würde gelten: $\frac{D_L}{D_0} = e^{-\mu L}$). Dabei bedeuten: D_L die Dosis hinter dem Filter der Dicke L, D_0 die Dosis vor dem Filter, μ_l den Schwächungskoeffizienten hinter einem Filter der Dicke l.

Bezeichnen nun l_1 die erste HWS, $l_2 - l_1$ die zweite HWS, so ist der Inhomogenitätsgrad

1) Christen, Fortschr. Röntgenstr. **23**, 1915.
2) H. Holthusen u. R. Braun, Grundlagen und Praxis der Röntgenstrahlendosierung. Verlag Georg Thieme. Leipzig 1933; H. Holthusen u. R. Braun, Strahlenther. **47**, 263, 1933; H. Holthusen u. A. Liechti, Dtsch. med. Wschr. **54**, Nr. 37, 1928; H. Holthusen u. R. Gollwitzer, Strahlenther. **27**, 711, 1928; H. Jakobi u. A. Liechti, Strahlenther. **29**, 503, 1928.

1) Vgl. auch H. Holthusen u. R. Braun, a. a. O.
2) Vgl. R. Jaeger, Zeitschr. f. techn. Phys. **15**, 39, 1934. (Die dort an entsprechender Stelle vorgenommene Bezeichnung ν an Stelle von μ geschah aus äußeren Gründen.)

$h = \frac{l_2 - l_1}{l_1}$, und es gilt allgemein für beliebige Strahlungen

$$\frac{D_{l_1}}{D_0} = \frac{D_{l_2}}{D_{l_1}} = 0{,}5 = e^{-\int_0^{l_2} \mu_l dl} : e^{-\int_{l_1}^{l_2} \mu_l dl}$$

oder aber

$$\int_0^{l_2} \mu_l dl = \int_{l_1}^{l_2} \mu_l dl = \int_{l_1}^{(h+1)\cdot l_1} \mu_l dl \quad (h \geqq 1) \qquad (2)$$

Für homogene Strahlungen, wo $l_2 = 2 \cdot l_1$ und $\mu_l = \mu = \text{const}$, tritt die Form ein:

$$\int_0^{l_1} \mu_l dl = \int_{l_1}^{2l_1} \mu_l dl = \mu \cdot l_1 .$$

Nach Holthusen und Braun sollen die Schwächungskurven zweier verschieden durchdringender Strahlungen mit gleichem Inhomogenitätsgrad h dann zusammenfallen, wenn man als Maßeinheit für die Abszisse die erste HWS wählt, d. h. also in Gleichung (2) $l_1 = 1$ setzt (vgl. Abb. 1):

$$\int_0^{1} \mu_l dl = \int_1^{h+1} \mu_l dl .$$

In dieser Gleichung tritt als einzige Konstante der Inhomogenitätsgrad h auf, d. h. also für gleiche Werte von h ist auch der Verlauf von μ_l als Funktion von l für verschiedene Strahlungen identisch, wenn als Maßeinheit für die Abszisse l_1 gewählt wird, für verschiedene Werte von h dagegen unterscheiden sich die μ_l voneinander. Sind zwei Strahlungen nicht nur isohomogen, sondern besitzen sie außerdem die gleiche erste HWS, so sind sie praktisch gleichwertig.

III. Versuchsbedingungen.

Es wurde untersucht, in welcher Weise erste HWS und Homogenität sich mit den Erzeugungsbedingungen der Röntgenstrahlungen ändern. Insbesondere wurde festgestellt, ob und bis zu welchem Grade es möglich ist, mit verschiedenartigen Apparaturen praktisch gleichwertige Strahlengemische herzustellen. Variiert wurde einerseits die Spannungsform (konstante Gleichspannung der Liebenowschaltung gegen pulsierende Spannung der Villardschaltung), andererseits der Röhrentyp (Therapieröhre AEG, T III mit Glaswand gegen Müller-Metalix-Röhre mit Chromeisenfenster, welches etwa 0,3 mm *Cu* entsprach, beide Röhren mit W-Antikathode) und endlich die Filterung. Auf eine genaue Dickenmessung der einzelnen Filter wurde besonderer Wert gelegt, außerdem auf Reinheit der Filter. Verwendet wurden wie üblich *Cu* und *Al* als Filtersubstanz (beide Elemente zeigen in dem hier interessierenden Spektralgebiete keine selektive Absorption). Die jeweils an der Röhre liegende Spannung wurde aus spektrographischen Aufnahmen des Bremsspektrums mit einem Seemannspektrographen ermittelt, wobei die Spektrogramme mit einem Mikrophotometer ausgewertet wurden. Auf diese Weise war eine durchaus zuverlässige Spannungsmessung gesichert.

Die Strahlenschwächungsmessung wurde mit dem von Behnken und Graf[1]) beschriebenen Röntgendosismesser mit einer Kugel- bzw. Fingerhut- bzw. Universalkammer als Ionisationskammer nach der Entlademethode durchgeführt, bei einer Dosismeßgenauigkeit von $\pm$ 1 Proz. Der Abstand Röhrenfokus-Ionisationskammer betrug in allen Fällen 150 cm, der Abstand HWS-Filter bis Kammer 60 cm. Die HWS-Filter befanden sich zwischen zwei Begrenzungsblenden aus je 3 mm Blei von 10 cm Lochdurchmesser zur Fernhaltung störender Streustrahlen. Bei der Messung wurde so verfahren, daß für jede Vorfilterung und für jede Röhrenspannung (4 Meßwerte zwischen 120 und 210 kV) die zugehörige Schwächungskurve hin- und rückläufig bis zu einer Filterschicht bestimmt wurde, die um mindestens 10 Proz. größer war als die zweite HWS. Auf diese Weise wurden hinreichend genau (auf $\pm$ 2 Proz.) die jeweiligen ersten und zweiten HWS erhalten.

IV. Ergebnisse.

Die Abb. 2–5, die aus einer größeren Anzahl von Punkt für Punkt aufgenommenen Schwächungskurven abgeleitet wurden, zeigen den Verlauf der ersten und zweiten HWS in Abhängigkeit von Spannung und Vorfilter für die beiden verschiedenen Apparaturen. Bei der Apparatur mit pulsierender Spannung ist zu bedenken, daß das Röhrenfenster bereits einem Vorfilter von 0,3 mm *Cu* entspricht, für eine gewöhnliche Röhre mit Glaswand wären also die Zahlen für das Vorfilter um diesen Betrag zu erhöhen. Über die erste HWS sind bereits früher von anderen Autoren[2]) ähnliche Veröffentlichungen gebracht worden, die mit den hier mitgeteilten befriedigend im Einklang stehen. Aus den vier Kurvenblättern 2–5 lassen sich nun auf graphischem Wege andere Darstellungsformen ableiten, von denen je nach der praktisch vorliegenden Fragestellung die eine oder die andere mit Vorteil zu

1). H. Behnken u. L. Graf, Physik. Zeitschr. **35**, 317, 1934.

2) H. Holthusen u. R. Braun, a. a. O.; H. Behnken, Fortschr. Röntgenstr. **41**, 245, 1930; W. Müller, Strahlenther. **49**, 132, 1934.

benutzen ist. So zeigt z. B. Abb. 6, in welcher Weise bei festgehaltener Röhrenspannung die Inhomogenität mit zunehmendem Vorfilter abnimmt, wobei natürlich gleichzeitig die erste HWS größer wird. Man erkennt insbesondere, daß von etwa 1,0 mm *Cu* Vorfilter an die konstante

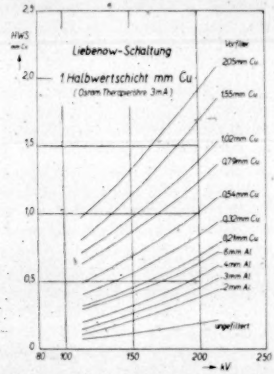


Abb. 2. Konstante Gleichspannung: Abhängigkeit der ersten HWS (mm *Cu*) von der Röhrenspannung bei verschiedener Vorfilterung.

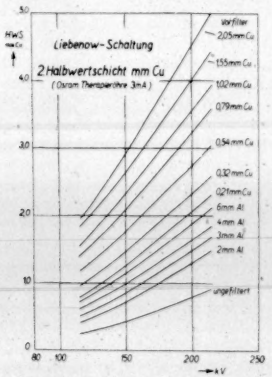


Abb. 3. Konstante Gleichspannung: Abhängigkeit der zweiten HWS (mm *Cu*) von der Röhrenspannung bei verschiedener Vorfilterung.

Gleichspannung und die pulsierende Spannung nahezu isohomogene Strahlungen liefern. Nur bei schwacher Vorfilterung tritt die größere Inhomogenität bei pulsierender Spannung deutlich hervor.

Abb. 7 zeigt, wie bei festgehaltener erster HWS die Inhomogenität mit steigender Spannung größer wird. Hier kommt zum Ausdruck, daß bei großen ersten Halbwertschichten durchweg nur ein geringer Unterschied hinsichtlich der Inhomogenität zwischen konstanter und pulsierender Spannung vorhanden ist, während sich bei kleiner erster HWS beide Spannungsformen beträchtlich unterscheiden, und zwar in dem Sinne, daß bei gleicher erster HWS und gleicher Spannungshöhe eine mit konstanter Gleichspannung

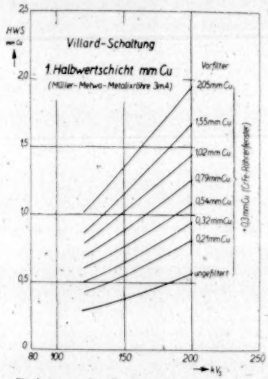


Abb. 4. Pulsierende Spannung: Abhängigkeit der ersten HWS (mm *Cu*) von der Röhrenspannung bei verschiedener Vorfilterung.

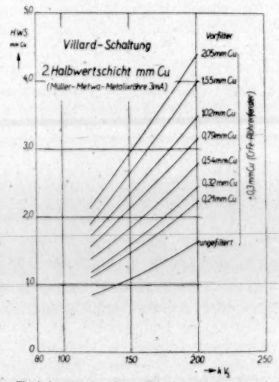


Abb. 5. Pulsierende Spannung: Abhängigkeit der zweiten HWS (mm *Cu*) von der Röhrenspannung bei verschiedener Vorfilterung.

erzeugte Röntgenstrahlung inhomogener ist als eine mit pulsierender Spannung erzeugte Strahlung. Wohl erscheint dieses Ergebnis anfänglich unerwartet, da eine mit konstanter Spannung erzeugte Strahlung an sich homogener ist als eine mit pulsierender Spannung gleicher Höhe erzeugte. Beachtet man aber dabei die zweite Zusatzbedingung der gleichen ersten Halbwertschichten der beiden Strahlungen, so erhellt

daraus, daß eine mit pulsierender Spannung erzeugte Strahlung weit stärker vorgefiltert sein muß als eine mit konstanter Spannung erzeugte Strahlung, um gleiche erste Halbwertschichten zu besitzen. Aber eben diese stärkere Vorfilterung bei der mit pulsierender Spannung erzeugten Strahlung ist es, die den ursprünglich größeren Inhomogenitätsgrad dieser Strahlung gegenüber der mit konstanter Spannung erzeugten nicht nur ausgleicht, sondern darüber hinaus sogar zu einer geringeren Inhomogenität führt. Außerdem wird es auch leicht verständlich, daß bei höheren Werten der ersten HWS diese Unterschiede bezüglich der Inhomogenität geringer werden als bei kleineren ersten HWS.

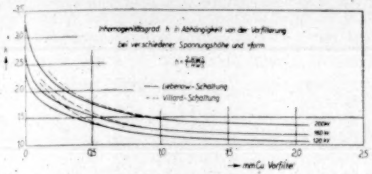


Abb. 6. Inhomogenitätsgrad h (Ordinate) in Abhängigkeit von der Vorfilterung (Abszisse) bei verschiedener Spannungshöhe und -form.

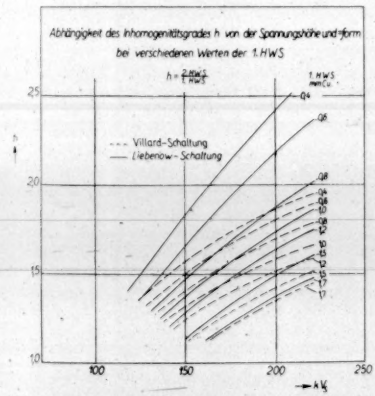


Abb. 7. Abhängigkeit des Inhomogenitätsgrades h von der Spannungshöhe und -form bei verschiedener erster HWS.

Abb. 7 kann man dazu benutzen, die Erzeugungsbedingungen zu ermitteln, die man zur Erzielung einer bestimmten ersten HWS und Inhomogenität anzuwenden hat. Angenommen, man möchte z. B. eine erste HWS von 1,0 mm *Cu* und einen Inhomogenitätsgrad 1,5 bekommen, dann lehrt Abb. 7, daß man im Falle der konstanten Gleichspannung 166 kV, im Falle der pulsierenden Spannung 182 kV anzuwenden hat. Die zugehörigen Vorfilter sind dann aus Abb. 2 und 4 zu entnehmen und ergeben sich für konstante Gleichspannung zu etwa 0,85 mm *Cu* und für pulsierende Spannung zu etwa $0{,}62 + 0{,}30 = 0{,}92$ mm *Cu*. Oder ein zweites Beispiel: Bei 1,5 mm *Cu* erste HWS und Inhomogenitätsgrad 1,5 ergeben sich für 201 kV konstante Gleichspannung 1,18 mm *Cu* Vorfilter, für 217 kV pulsierende Spannung $0{,}93 + 0{,}30 = 1{,}23$ mm *Cu* Vorfilter. Es ergibt sich also erwartungsgemäß, daß man, um bei pulsierender Spannung eine Strahlung zu bekommen, die derjenigen bei konstanter Spannung der Qualität nach gleichwertig ist, die Spannung und das Filter zu erhöhen hat.

Zusammenfassend läßt sich also zu Abb. 6 und 7 sagen: Hohes Vorfilter und niedere Spannung ergeben zusammen einen niedrigen Inhomogenitätsgrad, und zwar bei festgehaltener erster HWS ist der gleiche Inhomogenitätsgrad bei pulsierender Spannung mit geringerer Vorfilterung erreicht als bei konstanter Spannung.

Aus diesen Betrachtungen läßt sich noch eine Aussage über den Wirkungsgrad der beiden verwendeten Apparatetypen bei Erzeugung gleichwertiger, d. h. isohomogener Strahlungen mit gleicher erster HWS, herleiten; unter Wirkungsgrad ist dabei das Verhältnis der gemessenen Strahlendosisleistung zur zugeführten Röhrenleistung verstanden. Verglichen werden zwei gleichwertige Strahlungen, beide mit einem Inhomogenitätsgrad $h = 1{,}43$ und einer ersten HWS von 0,98 mm *Cu*:

a) Liebenowschaltung:
152 kV, 3 mA, 1,02 mm *Cu* Vorfilter.
Gemessene Dosisleistung:
151 μr/sec.
Zugeführte Röhrenleistung:
456 Watt.
Wirkungsgrad $\eta_L = 0{,}33\,\mu r$/Watt · sec.

b) Villardschaltung:
164 kV_s, 3 mA, 1,09 mm *Cu* Vorfilter.
Gemessene Dosisleistung:
128 μr/sec.
Zugeführte Röhrenleistung:
Hierzu ist der Effektivwert der pulsierenden Spannung zu bestimmen:

$$V_{\text{eff}} = \left[\frac{1}{T}\int_0^T \frac{V_0^2}{4}\left(1 + \cos^2\frac{2\pi}{T}t\right)^2 dt\right]^{1/2}$$

$$= \frac{V_0}{2}\sqrt{3} = 0{,}866\,V_0.$$

$V_{\text{eff}} = 142$ kV, zugeführte Röhrenleistung:
426 Watt.
Wirkungsgrad $\eta_v = 0{,}30\,\mu r$/Watt · sec.

Bei Erzeugung gleichwertiger Strahlungen ist der Wirkungsgrad der konstanten Gleichspannung um ein geringes besser als bei pulsierender Spannung (bei den angegebenen Bedingungen).

Zusammenfassung.

Zur vollständigen Charakterisierung einer inhomogenen Röntgenstrahlung sind jeweils mindestens zwei Bestimmungsstücke erforderlich: Der Wert der Durchdringungsfähigkeit und der Inhomogenitätsgrad. Die Darstellung der Durchdringungsfähigkeit erfolgt durch die Angabe der ersten Halbwertschicht. Die Inhomogenität einer Strahlung wird am besten nach dem Christen-Holthusenschen Vorschlag definiert, wonach als Inhomogenitätsgrad das Verhältnis der zweiten zur ersten Halbwertschicht bezeichnet wird. Strahlengemische, die in diesen Werten miteinander übereinstimmen, koinzidieren praktisch in ihrem gesamten Schwächungsverlauf, sie sind isohomogen. Es wird in graphischen Darstellungen gezeigt, welchen Einfluß Spannung und Filterung auf Durchdringungsfähigkeit und Inhomogenität bei verschiedenen Apparaturen ausüben. Insbesondere wird der Unterschied zwischen pulsierender (Villardschaltung) und konstanter (Liebenowschaltung) Spannung bezüglich des Inhomogenitätsgrades und der Durchdringungsfähigkeit zur Anschauung gebracht, wobei als wichtigstes Ergebnis das genannt sei, daß Strahlungen mit gleicher erster Halbwertschicht und gleicher Maximalspannung bei pulsierender Spannung eine geringere Inhomogenität aufweisen als bei konstanter Spannung. Ferner wird an einem Beispiel der Begriff des Wirkungsgrades der beiden Apparatetypen bei Erzeugung gleichwertiger Strahlungen erläutert; unter Wirkungsgrad ist dabei das Verhältnis der gemessenen Strahlendosisleistung zur zugeführten Röhrenleistung verstanden. Bei Verwendung konstanter Gleichspannung erweist sich der Wirkungsgrad als etwas günstiger als bei Verwendung pulsierender Spannung.

(Eingegangen 30. August 1934.)

Der Torsionsmodul des Nickels bei höheren Temperaturen unter gleichzeitiger Magnetisierung. II.

Von Willy Möbius.

Die frühere Arbeit gleichen Titels[1]) ist in verschiedener Richtung fortgesetzt worden: zu größerer Feldstärke, da man dort ein einfacheres Gesetz der Feldabhängigkeit erwarten durfte; zu größerer Genauigkeit der Temperaturmessung, um über den Verlauf der Kurven gleicher Feldstärke in der Nähe des Curiepunktes etwas Genaueres zu erfahren. Ferner sind[1]) Messungen auf der idealen Kurve gemacht worden [in (I) nur auf der Nullkurve], was eine einfachere Form der Isothermen im Gebiete kleiner Feldstärken erwarten ließ. Endlich wurde noch die Dämpfung der Torsionsschwingungen untersucht.

1. Versuchsanordnung.

Der Kupferzylinder, der zum Temperaturausgleich diente, war etwas kürzer als die Heizwicklung und hing an zwei Chromnickeldrähten frei in den Porzellanzylinder, der die Heizwicklung trug, hinein. Die Thermoelemente, diesmal aus Kupfer-Konstantan, lagen isoliert in Nuten des *Cu*-Zylinders. Die Lötstellen ragten ins Innere hinein. Die Heizung bestand wieder aus drei getrennten, bifilar gewickelten Stromkreisen, also Mittel- und zwei Endspulen. Sie hatte eine Kieselgurdecke von etwa 1 cm Dicke. Das Ganze war in einen längsgeschlitzten Kühlmantel eingeschoben, der von Leitungswasser im Gegenstrom durchflossen wurde. Der Kühlmantel endlich trug die Feldwicklung, bestehend aus der Hauptspule von vier Lagen Emailledraht und zwei kurzen Zusatzspulen an den Enden zum Ausgleich des Feldabfalles. Diese drei Spulen waren von einem und demselben Strom durchflossen. Die Feldstärke war nun entlang dem *Ni*-Draht bis auf ± 3 Promille konstant, in (I) nur auf 4 Proz. Der äußerste Durchmesser der Feldspulen und damit des ganzen Ofens betrug 8,5 cm.

Bei Messung auf der idealen Kurve wurden nur die drei innersten Lagen der Feldwicklung nebst den Zusatzspulen zur Felderzeugung verwendet, die äußere dagegen zur Entmagnetisierung. Die Thermoelemente konnten durch Kompensation auf mindestens 0,1° C abgelesen werden. In den Fällen, in denen diese Genauigkeit nicht erforderlich war, begnügte man sich mit einem Zeigerinstrument, welches 0,2° zu schätzen gestattete. Durch die Trennung von Heiz- und Feldspulen wurden Temperatur und Feldstärke genauer meßbar als früher. Die Temperatur

1) W. Möbius, Physik. Zeitschr. **33**, 411, 1932, zitiert als „I". In (I) ist auf S. 417 zweierlei zu verändern: Zunächst ein Schreibfehler: links muß es auf Zeile 9 statt „Verringerung" heißen „Vergrößerung" und auf Zeile 14 statt „kleinere" „größere". Ferner ist die Anmerkung 15 zu streichen. Herr Borelius machte mich freundlicherweise darauf aufmerksam, daß meine dortige Bemerkung auf einem Mißverständnis seiner Veröffentlichung beruhte.

1) Auf Vorschlag von Herrn Prof. Debye. Die frühere Anordnung gestattete solche Messungen nicht.

war entlang dem *Ni*-Draht, wenn alle drei Thermoelemente gleich zeigten, auf 2 Promille konstant.

Als Versuchsgegenstand wurde der Nickeldraht aus (I) nebst Haltern und Schwingkörper unverändert übernommen und inmitten des *Cu*-Zylinders aufgehängt. Die Schwingungsdauer des Vergleichspendels hatte sich gegen früher nicht meßbar verändert.

2. Ergebnisse.

Fig. 1 bis 3 bringen in Erweiterung von (I), Fig. 2 und 3, die Größe (F), die das reziproke Quadrat der Schwingungsdauer T in einer willkürlichen Einheit T_0^2 ausdrückt, in Abhängigkeit von Temperatur t und Feldstärke H, und zwar auf der Nullkurve gemessen. Dabei hätte man, strenggenommen, von dem auf Null kompensierten Erdfelde (oder besser gesagt „Ortsfelde") ausgehen müssen. In Wirklichkeit wurde, außer wo das unten besonders erwähnt ist, das Erdfeld vernachlässigt. In (I) war H höchstens 132 Gauß. Hier in Fig. 1 zeigen die Kuryen für

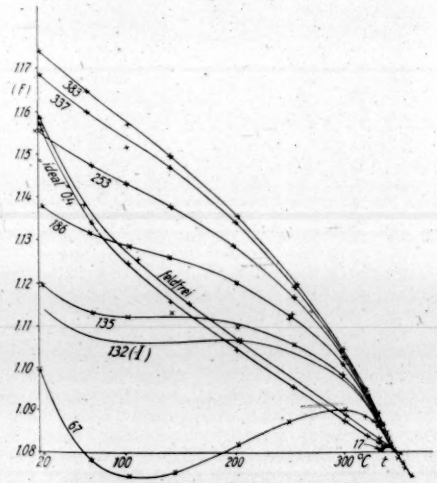


Fig. 1. $(F) = T_8^2 T^{-2}$ als Funktion der Temperatur t für verschiedene Feldstärken H, die in Gauß angeschrieben sind, auf der Nullkurve gemessen mit Ausnahme von „ideal" 0,4 und „feldfrei". Kurve „132 (I)" ist aus (I) (Fig. 2, 7 Amp.) entnommen.

die größten H eine verhältnismäßig einfache Form und liegen bis herab zur Zimmertemperatur ganz oberhalb derjenigen für $H = 0$. Sie münden von oben her in die fast geradlinige Strecke jenseits des Curiepunktes ein, ähnlich wie die feldfreien Kurven beim Eisen (I), Fig. 5. Fig. 2 zeigt dies noch deutlicher für $H = 135$ und 337 Gauß. Die Kurve „ideal, feldfrei" in Fig. 2 zeigt, daß der Knick der feldfreien Kurve unter 90° erfolgt. Ebenso sicher scheint es zu sein, daß in Fig. 2 die Kurven 17, 135, 337 Gauß nicht unter 90° einmünden.

Die Kurven „feldfrei" in Fig. 1 und 2 entsprechen dem Fall, wo bei kompensiertem Erdfelde ideal entmagnetisiert wurde. Bei „0,4 ideal" in Fig. 1 dagegen war das Erdfeld nicht kompensiert. Neben der Kurve 135 Gauß der Fig. 1 ist noch die Kurve 132 Gauß, entsprechend 7 Amp. in (I), Fig. 2, wiedergegeben. Sie liegt etwas tiefer als jene, obgleich beide eigentlich zusammenfallen sollten. Um fast genau soviel liegt aber die Kurve 0,00 in (I), Fig. 2, unter der Kurve „0,4 ideal" in Fig. 1. Es haben sich anscheinend doch die Eigenschaften des *Ni*-Drahtes etwas verändert, was bei der immerhin vorhandenen Möglichkeit zu Oxydation und

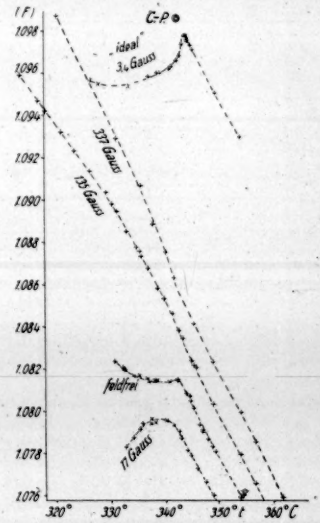


Fig. 2. $(F) = T_0^2 T^{-2}$ in der Nähe des Curiepunktes 342° C als Funktion der Temperatur t für verschiedene in Gauß angeschriebene Feldstärken, teils „ideal", teils auf der Nullkurve gemessen. „Feldfrei" liegt richtig zu den Ordinaten, „17 Gauß" ist um 0,002 nach unten verschoben, „135 Gauß" um 0,002 nach oben, „337 Gauß" um 0,004 nach oben, „ideal 3,4 Gauß" um 0,017 nach oben.

dem oftmaligen Hin- und Herbiegen des Drahtes beim Einbringen in den Ofen nicht überraschend ist. Am Curiepunkte stimmen die alten und neuen (F)-Werte gut überein.

Der Curiepunkt ergibt sich aus Fig. 2 zu 342° [gegen 340° in (I)], was wegen der genaueren Temperaturmessung zuverlässiger sein dürfte. Hieraus folgt nach Korrektion wegen des Mangangehaltes und der Zugbelastung (vgl. I, S. 417) für reines ungedehntes *Ni* 356°.

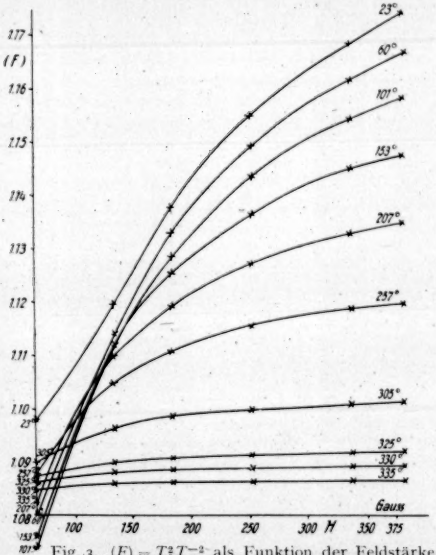


Fig. 3. $(F) = T_8^2 T^{-2}$ als Funktion der Feldstärke H für verschiedene in °C angeschriebene Temperaturen, auf der Nullkurve gemessen.

Fig. 3 zeigt ebenfalls die Einfachheit der Verhältnisse für hohe Feldstärken: die Kurven überschneiden sich nicht mehr.

Fig. 4 zeigt Messungen auf der idealen Kurve[1]) Diese Isothermen ähneln denen von (I), Fig. 3, gehen aber bis zu größeren H und sind dort, wie zu erwarten war, von denen der Fig. 3 nicht wesentlich verschieden. Bei kleinen H zeigt sich aber die vorausgesehene Vereinfachung in Gestalt des Wegfalls des Wendepunktes. In ähnlicher Weise zeigt die Vergleichung der Kurven 3,4 Gauß und „feldfrei" der Fig. 2 den starken Einfluß schon der kleinsten Felder auf (F) bei idealer Magnetisierung.

1) Die Messungen auf der idealen Kurve einschließlich der Ausrechnung und Zeichnung der Kurven Fig. 4 und 6 wurden von Herrn stud. Martin Zoll als Zwischenpraktikumsaufgabe durchgeführt und selbstverständlich von mir an einzelnen Stellen nachgeprüft. Ich danke Herrn Zoll bestens für seine Mitarbeit.

Fig. 5 bis 7 zeigen das Dämpfungsverhältnis k der Torsionsschwingungen in der Form $2(k-1)\cdot 10^5$, in Fig. 5 als Isothermen auf der Nullkurve, in Fig. 6 als Isodynamen auf der idealen Kurve, in Fig. 7 für die Nähe des Curiepunktes in größerem Maßstabe. Die Isothermen der Fig. 5 zeigen ein ausgesprochenes Maximum der Dämpfung bei etwa 25 Gauß und ein schwaches Minimum, welches bei hohen t bei etwa 140 Gauß liegt und sich mit abnehmenden t nach größeren H verschiebt. Nach wiederholten Nachprüfungen, besonders bei 257°, scheint es reell zu sein. Kleinere Zacken der Kurven dagegen scheinen mir innerhalb der Beobachtungs-

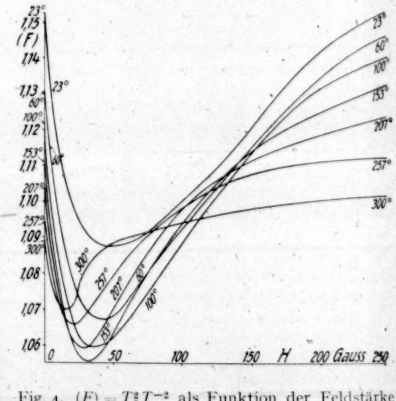


Fig. 4. $(F) = T_8^2 T^{-2}$ als Funktion der Feldstärke H für verschiedene in °C angeschriebene Temperaturen, auf der „idealen" Kurve gemessen.

fehler zu liegen, da wiederholte Messungen nichts Eindeutiges ergaben.

Die „idealen" Isodynamen der Fig. 6 zeigen bei 0 und 6 Gauß und wieder bei den größten H zwei Gebiete des Ansteigens mit zunehmendem t: zuerst ein Gebiet schwachen Steigens, welches bis etwa 200° reicht, und später ein Gebiet starken Steigens. Zwischen diese beiden Gebiete schieben sich bei mittleren H ein Maximum und ein Minimum ein. Die hier nicht wiedergegebenen „idealen" Isothermen und Isodynamen auf der Nullkurve bieten nichts wesentlich Neues. Die beiden Steiggebiete scheinen nichtferromagnetischer Natur zu sein.

In Fig. 7 ist eine der besten Messungsreihen aus der Nähe des Curiepunktes dargestellt. Alle diese Messungsreihen zeigen am Curiepunkt eine kurze, nahezu horizontale Strecke. Die Meßgenauigkeit reichte aber nicht aus, die Form des Übergangs vom unteren zum oberen Teile der Kurve sicherzustellen.

Endlich wurden noch (F) und k in Abhängigkeit von der Schwingungsamplitude a untersucht, bei Zimmertemperatur und $H = 0,31$ und 25,3 Gauß (siehe Fig. 8). Der Zweck dieser Versuche wird weiter unten erläutert.

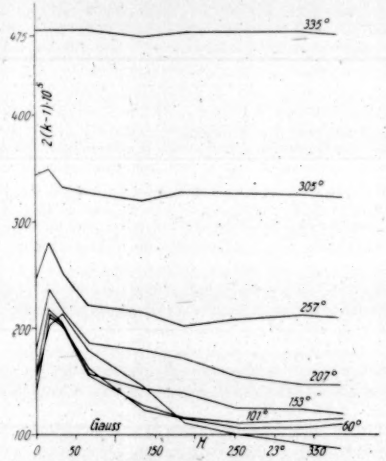


Fig. 5. Dämpfungsverhältnis k in der Form $2(k-1)\cdot 10^5$ als Funktion der Feldstärke H für verschiedene in ° C angeschriebene Temperaturen, auf der Nullkurve gemessen.

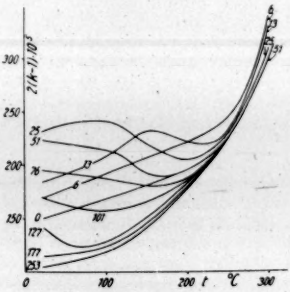


Fig. 6. Dämpfungsverhältnis k in der Form $2(k-1)\cdot 10^5$ als Funktion der Temperatur t für verschiedene in Gauß angeschriebene Feldstärken, auf der „idealen" Kurve gemessen.

Faßt man die wichtigsten Ergebnisse aller Messungen zusammen, soweit sie aus Fig. 1 und 3 bis 6 sowie aus (I), Fig. 2 und 3, zu ersehen sind, so ergibt sich folgendes Bild:

1. Bei mittleren Feldern H, etwa 20 bis 30 Gauß, haben die Isothermen kräftige Minima von (F), d. h. des Torsionsmoduls, und Maxima des Dämpfungsverhältnisses k, und zwar bei allen Temperaturen fast bis zum Curiepunkt hinauf.
2. Die in (1) erwähnten Minima von (F) wandern mit zunehmender Temperatur t nach kleineren H und werden flacher. Die Maxima von k zeigen eine ähnliche, wenn auch nicht so deutliche Verlagerung.

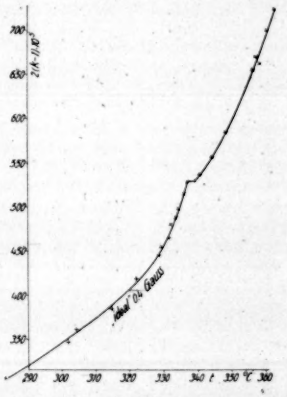


Fig. 7. Dämpfungsverhältnis k in der Form $2(k-1)\cdot 10^5$ als Funktion der Temperatur t in der Nähe des Curiepunktes $t = 342°$ C. Bei alleinigem Erdfeld von 0,4 Gauß entmagnetisiert.

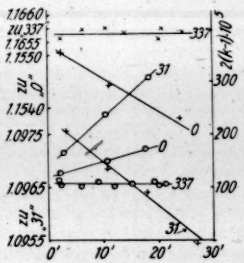


Fig. 8. ×××××× $(F) = T_0^2 T^{-2}$, ○○○○○○ Dämpfungsverhältnis k in der Form $2(k-1)\cdot 10^5$ als Funktion der Amplitude a, die als einseitiger Ausschlag in Minuten angegeben ist, für 0, 31 und 337 Gauß. Zimmertemperatur.

3. Die Isodynamen zeigen bei mittleren H für (F) Minima bei niederen, Maxima bei höheren t, für k Maxima bei niederen, Minima bei höheren t. Das tiefste Minimum von (F) bei 38 Gauß und 120° und das höchste Maximum von k bei 25 Gauß und 100° fallen fast zusammen.

4. Bei ganz kleinen, ebenso wie bei den größten angewandten H sind die Minima und Maxima von (F) in den Isodynamen nur eben noch angedeutet, diejenigen von k sind ganz weggefallen.

3. Erklärungsversuch.

Die Grundlage für die wichtigsten Züge unserer Kurven bildet die Annahme, daß durch die Torsion des Drahtes das durch das Feld verursachte Umklappen von Elementarbezirken teilweise wieder rückgängig gemacht werden kann. Daß dies möglich ist, kann man so verstehen: durch die angelegte Feldstärke werden einzelne Bezirke sehr leicht umgeklappt worden sein, bei anderen ist es schon schwieriger gegangen, und bei einigen hat die Kraft des Feldes gerade eben zum Umklappen ausgereicht. Diese letzten werden sich also in einer verhältnismäßig labilen Lage befinden, so daß es nur eines geringen Anstoßes bedarf, um sie in die alte Lage zurückfallen zu lassen. Als ein derartiger Anstoß kann schon eine geringe Umgruppierung der einem solchen labilen Gebiete benachbarten Gebiete wirken. Eine solche Umgruppierung aber wird durch die unsymmetrische Wirkung einer Torsion bereits hervorgerufen.

Die Annahme, daß durch die Torsion des Drahtes eine Rückklappung von Elementarbezirken möglich ist, ist also verständlich. Dieses Rückklappen kann nicht ohne Wirkung auf (F) und k sein. Es kann nämlich immer nur in dem Sinne erfolgen, daß dabei ein Teil der Schwingungsenergie verbraucht wird. Die verbrauchte Arbeit äußert sich als eine zusätzliche Dämpfung, die zu derjenigen nichtferromagnetischer Kräfte hinzukommt. Durch das Rückklappen wird die potentielle Energie des tordierten Drahtes herabgesetzt: dies bedeutet aber eine Verkleinerung des Torsionsmoduls.

Man sieht, daß durch das Rückklappen eine Verkleinerung von (F) und eine Vergrößerung von k immer gleichzeitig hervorgerufen wird. Dem entspricht auch der experimentelle Befund, siehe Ziffer 1 bis 4 auf S. 809.

Da die Zugbelastung des Drahtes mit 300 g nur gering ist, ist sein Zustand von dem eines unbelasteten Drahtes nicht sehr verschieden. Im Felde Null sind also für die Bezirke spontaner Magnetisierung alle Richtungen nahezu gleich wahrscheinlich. Daher kann in schwachen Feldern von einem Rückklappen in dem oben besprochenen Sinne nicht merklich die Rede sein (Ziffer 4). Wird nun Feld angelegt und allmählich vergrößert, so tritt die Wirkung des Rückklappens in zunehmendem Maße auf (Ziffer 1 und 3). Bei den stärksten Feldern endlich reicht die Kraft der Schwingung nicht mehr zum Zurückklappen aus, (F) wird wieder größer, die zusätzliche Dämpfung verschwindet (Ziffer 4). Die Temperaturbewegung unterstützt durch ihre auflockernde Wirkung das Rückklappen, daher sind bei höheren Temperaturen kleinere Felder dazu nötig (Ziffer 2).

Wenn diese Überlegungen richtig waren, so konnte man noch die weitere Folgerung ziehen, daß bei mittleren Feldern k und die Schwingungsdauer T mit der Amplitude a der Schwingung zunehmen müssen. Denn bei zunehmendem a wird die „Umgruppierung", die auf S. 810 erwähnt wurde, zunehmen. Insofern etwa eine solche Zunahme auch im unmagnetischen Zustande, oder schon bei nichtferromagnetischen Stoffen zu beobachten ist (siehe weiter unten), muß sie hier durch das Feld verstärkt werden.

Die Versuche, die zur Prüfung dieser Schlußfolgerungen unternommen wurden (Fig. 8), bestätigen die Vermutung: bei 31 Gauß ist eine Zunahme von k mit a und gleichzeitige Abnahme von (F) zu finden. Auch bei $H = 0$ sind (F) und k von a abhängig, aber nur etwa halb so stark wie bei mittleren H. Bei $H = 337$ Gauß endlich ist kaum mehr eine merkliche Abhängigkeit vorhanden.

Die beiden letzten Fälle $H = 0$ und $H = 337$ bedürfen noch einer Erörterung. Denn entweder ist die Abhängigkeit bei $H = 0$ nichtferromagnetischer Natur — dann muß erklärt werden, warum sie durch das Feld $H = 337$ Gauß so gut wie ganz zum Verschwinden gebracht wird: Oder sie ist ferromagnetischer Natur — dann muß man sagen, wie sie zustande kommt. Die letzte Möglichkeit wäre am leichtesten zu verstehen, denn nach Becker[1]) besteht durchaus die Möglichkeit, daß sich Elementargebiete des Ferromagnetismus durch eine rein mechanische Einwirkung wie Zugbelastung umlagern können. Auch die Torsion ist so eine mechanische Einwirkung. Auch die bloße Umlagerung, durch die nach außen kein Magnetismus sichtbar wird, kann mit Dämpfung verbunden sein. So wäre der Fall $H = 0$ erklärt, und starke Felder werden das Rückklappen verhindern.

Man kann aber die Kräfte, die den Amplitudeneffekt hervorrufen, nicht ohne weiteres als ferromagnetische ansprechen. Zwar ist auch noch in einem der neuesten Handbücher[2]) vom „Isochronismus der Torsionsschwingungen" die Rede. Aber bezüglich der Dämpfung wird die Abhängigkeit von a erwähnt, ebenso wie der Umstand, daß einige Autoren einen Unterschied

1) R. Becker, Zeitschr. f. Phys. 62, 253, 1930.

2) Auerbach-Hort, Handb. d. physik. u. techn. Mechanik, Bd. 3, S. 215 u. 338, Bd. 4, S. 480.

zwischen dem statisch und dem dynamisch bestimmten (F) gefunden haben. Endlich wird noch die Arbeit von Guthe und Sieg[1]) genannt. Diese beschäftigen sich ausführlich und anscheinend auch sorgfältig mit Drähten aus Platin und bis zu 40 Proz. Iridium, Legierungen, die wohl kaum ferromagnetischer Eigenschaften verdächtig sind. Trotzdem nimmt bei ihnen T mit a zu, bei Torsionswinkeln von einigen Grad rasch, bei großen Winkeln (bis über 700° gemessen) nur noch wenig. Die aus dem statischen Modul berechnete Periode ist noch erheblich kleiner als die bei $a = 7°$, und das liegt ganz im Sinne der weiteren Verkleinerung des a. Auch die Schwingungsdämpfung der *Pt-Ir*-Drähte nimmt zunächst mit a zu, geht bei $a = 30°$ bis 200° (verschiedene Drähte!) durch ein Maximum und scheint dann konstant zu werden.

Ich selbst habe T bestimmt für einen Draht aus nichtrostendem Stahl bei $a = 5°$ bis 720° und für einen weichen Kupferdraht von $1^1/_2°$ bis 240° und für beide Drähte, die keine weitere Vorbehandlung erfahren hatten, Zunahme mit a gefunden. Die Zunahme von k und T mit a scheint also allen, auch nichtferromagnetischen Drähten gemeinsam zu sein, wenigstens bei nicht allzu großen a. Aber die Größe der verhältnismäßigen Änderung von T mit a, pro Grad Torsionswinkel zwischen den angegebenen Grenzen gemessen, ist sehr verschieden, wie die folgende Tabelle zeigt:

Möbius.....	*Ni*	0°	bis	20°	0,0015
Guthe u. Sieg .	*Pt-Ir*	6°	bis	65°	0,00037
Möbius.....	*Cu*	1,5°	bis	10°	0,00010
Möbius.....	*Cu*	10°	bis	40°	0,00004
Möbius.....	*Fe*	0°	bis	360°	0,0000013
Möbius.....	*Fe*	360°	bis	720°	0,0000011

Alle Drähte sind hier ohne äußeres Feld gemessen, beim *Ni* war auch das Erdfeld kompensiert parallel der Drahtachse. Die fünf unteren Werte sind sehr viel kleiner als der des *Ni*. Sie würden vielleicht noch kleiner werden, wenn man bei so kleinen Amplituden messen würde wie beim *Ni*, weil vermutlich die Annäherung an $a = 0$ zuletzt quadratisch erfolgen wird, da sie vom Vorzeichen des Winkels unabhängig sein muß.

Man darf also annehmen, daß die Änderung von T und dann wohl auch von k mit a beim *Ni* im wesentlichen ferromagnetischer Natur ist. Dann aber kann der Amplitudeneffekt in der oben beschriebenen Weise verstanden werden.

Wenn man sich den paramagnetischen Teil der Isodynamen (Fig. 1) — und ähnlich ist es bei den Dämpfungskurven (Fig. 6 und 7) — unterhalb des Curiepunktes fortgesetzt denkt, so kommt man zu der Auffassung, daß (F) für $H = 0$ kleiner ist als bei einem nichtferromagnetischen Stoff, für große Felder dagegen größer. Das erste kann man ähnlich wie bei dem Amplitudeneffekt für $H = 0$ aus der Beckerschen Überlegung verstehen, das zweite aus dem Amplitudeneffekt für große H, wenn man annimmt, daß ein nichtferromagnetischer Anteil der Dämpfung durch das Feld mit festgehalten wird.

1) K. E. Guthe u. L. P. Sieg, Phys. Rev. **30**, 610, 1910.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Versuchsergebnisse sind bereits auf S. 809, Ziffer 1 bis 4, hervorgehoben. Sie können verstanden werden auf Grund der Annahme, daß die durch das Feld erzeugten Umklappungen von Elementarbezirken beim Tordieren des Drahtes teilweise wieder rückgängig gemacht werden, wobei Schwingungsenergie verbraucht und der Torsionsmodul verkleinert wird.

Wieder habe ich die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Heisenberg für einige Diskussionen herzlich zu danken, ebenso auch Herrn Prof. Debye für das Interesse, welches er der Arbeit entgegenbrachte.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 3. August 1934.)

Die Temperaturabhängigkeit der Rotationswärme des Methans.

Von Rudolf Renner.

Das Problem der Temperaturabhängigkeit der Rotationswärme des Methans ist schon ganz kurz von Elert[1]) skizziert worden, und zwar im Zusammenhange mit Untersuchungen über die Transformationseigenschaften, die den Schrödingerschen Eigenfunktionen des Kugelkreisels bei den Tetraederdrehungen eigen sind. Weiter haben Villars und Schultze[2]), aufbauend auf den Elertschen Resultaten, die Rotationswärme berechnet; jedoch sind ihre theoretischen Kurven besonders für tiefe Temperaturen überhaupt nicht in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Heuse[3]). Dieser Umstand veranlaßte uns, das Problem noch einmal in Angriff zu nehmen. Es wurden einerseits die Elertschen Grundlagen geprüft

1) W. Elert, Zeitsch. f. Phys. **51**, 6, 1928.

2) D. S. Villars und G. Schultze, Phys. Rev. **38**, 998, 1933.

3) W. Heuse, Ann. d. Phys. **59**, 86, 1919. Während bei Villars und Schultze die Rotationswärme für $T = 178°$ absolut den Wert $C/R = 0{,}6$ besitzt, ist experimentell schon der Äquipartitionswert $C/R = 1{,}5$ erreicht.

und ihre Richtigkeit bestätigt; andererseits die Rechnungen von Villars und Schultze kontrolliert. Es ergab sich dabei, daß der Unterschied zwischen Theorie und Experiment davon herrührt, daß die Verfasser die Zustandssummen und ihre Ableitungen zu früh abgebrochen haben. Wir behandeln daher dieses Problem noch einmal im Zusammenhange.

Zur Berechnung des Anteils der Rotation an der spezifischen Wärme von Gasmolekülen ist es nötig, die Energiezustände der Rotation mit ihren statistischen Gewichten zu kennen. Handelt es sich um Moleküle, die gleiche Teilchen enthalten, so ist Rücksicht darauf zu nehmen, daß das Gas sich aus verschiedenen, nicht miteinander kombinierenden Modifikationen zusammensetzt (bei H_2 Para- und Orthowasserstoff). Wir berechnen die spezifische Wärme jeder Modifikation einzeln und setzen sie nach Maßgabe des dazu gehörenden Kernspins zur Rotationswärme des Gesamtgases zusammen. Wir können die Schrödingersche Eigenfunktion des Moleküls, die die Kernkoordinaten enthält, in die Anteile aus Elektronen, Kernschwingung, Rotation und Kernspin spalten, wenn wir annehmen, daß die Wechselwirkungskräfte zwischen diesen vier Bewegungsarten zu vernachlässigen sind. Der Kernanteil der Elektronenfunktion sei symmetrisch, so daß der Rest aus dem Produkt von Schwingung, Kernspin und Rotation antisymmetrisch sein muß; die Antisymmetrie der Gesamtkernfunktion des CH_4 bei der Vertauschung von zwei H-Teilchen untereinander folgt aus der Fermistatistik des Protons. Unter der Annahme, daß die Schwingung sich im Grundzustande befindet, ist ihr zugehöriger Symmetriecharakter[1]) der symmetrische oder antisymmetrische (wegen der beiden spiegelbildlichen Anordnungen des Moleküls). Er ist also durch ein antisymmetrisches bzw. symmetrisches Produkt aus Rotations- und Kernspinfunktion zu antisymmetrisieren. Zur Untersuchung dieser Produkte müssen wir wissen, daß wegen der vier H-Teilchen im CH_4 fünf Hundsche Symmetriecharaktere $\overline{1\,2\,3\,4}$, $\{1\,2\}\overline{3\,4}$, $\{1\,2\}\{3\,4\}$, $\{1\,2\,3\}4$, $\{1\,2\,3\,4\}$ der Rotationsfunktionen[2]) und drei Charaktere der Kernspinfunktionen $\{1\,2\,3\,4\}$, $\{1\,2\,3\}4$, $\{1\,2\}\{3\,4\}$, entsprechend den drei Kernspineinstellungen des Methans $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$, $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$, $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$, vorhanden sind. Genau wie bei der Oszillation die Energiewerte des symmetrischen und antisymmetrischen Symmetriecharakters zusammenfallen, so sind hier die Rotationsenergiewerte zu reziproken Symmetriecharakteren der Rotationsfunktionen gleich. Es lassen sich die drei Rotationscharaktere $\{1\,2\,3\,4\}$, $\{1\,2\,3\}4$, $\{1\,2\}\{3\,4\}$ durch obige Spincharaktere antisymmetrisieren und die dazu reziproken Charaktere symmetrisieren. Wegen der Gleichheit der Energiewerte fassen wir nun die Symmetriecharaktere mit ihren reziproken zusammen und bezeichnen diese zusammenfallenden Charaktere nach Elert mit $\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$, $\{\overline{1\,2\,3}\}4$, $\{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$. Wir wissen, daß sie sich durch die entsprechenden Schwingungsfunktionen antisymmetrisch machen lassen.

Es bleibt nun die Frage zu beantworten, in welcher Weise sich diese drei zusammenfallenden Charaktere für eine feste Quantenzahl j des Drehimpulses des Methankreisels auf die $(2j+1)^2$-fach entarteten Rotationsfunktionen verteilen[1]). Die Antwort darauf ist von Elert[2]) gegeben worden. Die folgende Tabelle gibt die Anzahl

Tabelle I.

Anzahl der Symmetriecharaktere $(2j+1)$.

j (mod 6)	I $\{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$	II $\{\overline{1\,2\,3}\}4$	III $\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$
0	$\frac{j}{3}$	$\frac{3j}{2}$	$\frac{j}{6}+1$
1	$\frac{j-1}{3}$	$\frac{3j+3}{2}$	$\frac{j-1}{6}$
2	$\frac{2}{3}\left(\frac{j}{2}-1\right)+2$	$\frac{3j}{2}$	$\frac{1}{3}\left(\frac{j}{2}-1\right)$
3	$\frac{j-3}{3}$	$\frac{3j+3}{2}$	$\frac{j-3}{6}+1$
4	$\frac{3}{2}\left(\frac{j}{2}+1\right)$	$\frac{3j}{2}$	$\frac{1}{3}\left(\frac{j}{2}+1\right)$
5	$\frac{j-5}{3}+2$	$\frac{3j+3}{2}$	$\frac{j-5}{6}$

p_j^i $(i = \text{I, II, III})$ der Funktionen mit dem oben angegebenen Charakter für $j = 0 \ldots 5$. Für größere Werte von j ist dieses modulo 6 zu nehmen. Man kann die Besetzung der ersten Zeilen dieser Tabelle leicht durch folgende Überlegungen finden: Wegen der $(2j+1)$fachen Richtungsentartung muß jedes p_j^i den Faktor $(2j+1)$ enthalten; außerdem muß beim Charakter $\{\overline{1\,2\,3}\}4$

1) Vgl. F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **42**, 931, 1927; **43**, 788, 1927. Der Symmetriecharakter einer Eigenfunktion gibt an, in höchstens wieviel Teilchen sich diese Funktion symmetrisch (oberer Querstrich) bzw. antisymmetrisch (Klammer) machen läßt. Gruppentheoretisch entspricht jedem Charakter eine zu den Eigenfunktionen gehörige irreduzible Darstellung, die angibt, in welcher Weise sich die einzelnen Eigenfunktionen bei einer bestimmten Permutation der Teilchen untereinander transformieren.

2) Oder was dasselbe ist: $\overline{1\,2\,3\,4}$, $\overline{1\,2\,3}4$, $\overline{1\,2}\overline{3\,4}$, $\overline{1\,2}\{3\,4\}$, $\{1\,2\,3\,4\}$.

1) Vgl. F. Reiche und H. Rademacher, Zeitschr. f. Phys. **39**, 444, 1926.

2) W. Elert, l. cit.

noch die Zahl 3 und beim Charakter $\{\overline{12}\}\{\overline{34}\}$ noch die Zahl 2 als Faktor vorkommen, da die zugehörigen irreduziblen Darstellungen dreifach bzw. zweifach entartet sind. Man erhält numerisch dann folgende Werte für die statistischen Gewichte p_j^i der drei Methanmodifikationen.

j	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
p_j^{I}	1	0	0	7	9	0	26	15	17	38	42	23	75	54	58
p_j^{II}	0	9	15	42	54	99	117	180	204	285	315	414	450	567	609
p_j^{III}	0	0	10	0	18	22	26	30	68	38	84	92	100	108	174

Die zu den drei Methankomponenten gehörenden reziproken Symmetriecharaktere, die den Spinfunktionen eigen sind, gehören zum Quintett-, Triplett- und Singlettzustand. Die Häufigkeit der einzelnen Modifikationen im thermodynamischen Gleichgewicht (dieses ist für tiefe Temperaturen wegen des Übergangsverbots zwischen den verschiedenen Charakteren eingefroren) wird durch diese Spinmultiplizität gegeben, d. h. durch das Verhältnis I:II:III $= 5:3:1$. Bezeichnen wir die spezifischen Wärmen der drei Modifikationen mit C_5, C_3, C_1, so wird die Molwärme für das eingefrorene Gleichgewicht des Methans

$$\frac{C}{R} = \frac{5C_5 + 3C_3 + C_1}{9}. \tag{1}$$

Die Rotationswärmen der einzelnen Methankomponenten berechnen sich nach der bekannten Formel

$$\left.\begin{aligned} \frac{C_i}{R} &= \sigma^2 \frac{d^2 \ln Z_i}{d\sigma^2} = \frac{\sigma^2}{Z_i^2}\left[Z_i \frac{d^2 Z_i}{d\sigma^2} - \left(\frac{dZ_i}{d\sigma}\right)^2\right], \\ \text{mit} \quad \sigma &= \frac{h^2}{8\pi^2 I k T}; \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

dabei bedeuten Z_i die einzelnen Zustandssummen mit den statistischen Gewichten der vorhergehenden Tabelle

$$Z_i = \sum_j p_j^i e^{-j(j+1)\sigma}. \tag{3}$$

Es ist dabei noch zu berücksichtigen, wie schon Eiert bemerkt hat, daß das statistische Gewicht für den Symmetriecharakter $\{\overline{12}\}\{\overline{34}\}$ noch mit 2 zu multiplizieren ist, da dieser Charakter mit seinem reziproken identisch ist. Beim Differenzieren hebt sich jedoch dieser Faktor wieder heraus. Das Trägheitsmoment I des CH_4 entnehmen wir einer Arbeit von Dickinson, Dillon und Rasetti[1]) zu $I = 5{,}17 \cdot 10^{-40}$. Damit wird $\sigma = 7{,}68 \cdot \frac{1}{T}$. Bei der numerischen Auswertung von (3) wurden die Zustandssummen und ihre Ableitungen erst dann abgebrochen, wenn der Einfluß der noch folgenden Glieder praktisch zu vernachlässigen war. So wurde z. B. für $T = 89°$ bis $j = 14$ gegangen usw. Die Resultate der

T (abs)	1 $\frac{C_5}{R}$	2 $\frac{C_3}{R}$	3 $\frac{C_1}{R}$	4 $\frac{C}{R}$	5 $\frac{C}{R}$ (Kugelkreisel)
0	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00
3	0,000	0,018	0,000	0,01	1,33
5	0,000	0,069	0,001	0,02	2,08
6	0,010	0,156	0,002	0,03	1,87
10	0,060	0,739	0,004	0,28	1,52
22½	1,872	1,409	0,364	1,55	1,50
25	2,204	1,440	0,500	1,78	1,50
30	2,432	1,484	0,760	1,94	1,50
44½	1,948	1,500	1,264	1,72	1,50
60	1,603	1,500	1,449	1,55	1,50
89	1,504	1,500	1,498	1,50	1,50
178	1,500	1,500	1,500	1,50	1,50

Rechnung gibt die beigefügte Tabelle wieder. Die ersten drei Spalten enthalten die Rotationswärmen der einzelnen Methanmodifikationen. In Spalte 4 ist die nach (2) berechnete Rotationswärme des gewöhnlichen Methans angegeben.

Spalte 5 enthält zum Vergleich die Rotationswärme des Kugelkreisels, d. h. den Fall, wo keine Rücksicht auf das Bestehen der verschiedenen nichtkombinierenden Modifikationen genommen ist. Es handelt sich dabei um die Berechnung der spezifischen Wärme eines Modells mit den Energieniveaus (1) und den statistischen Gewichten $(2j+1)^2$. Dieses Modell findet auf Moleküle im Gas jedoch keine Anwendung, da

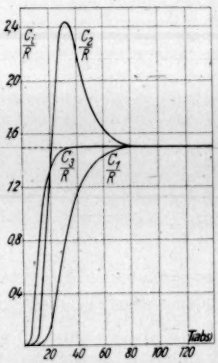


Fig. 1.

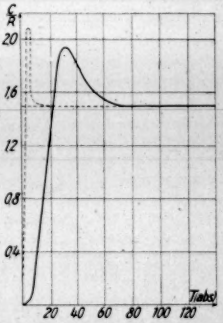


Fig. 2.

1) R. G. Dickinson, R. T. Dillon und F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.

bei gleichen Teilchen eben die Austauschentartung wesentlich wird, und bei verschiedenen Teilchen es sich nicht mehr um den einfachen Fall des Kugelkreisels handelt. Bedeutung kann dieses Modell jedoch für das feste Methan erhalten, wo die strengen Übergangsverbote zwischen den verschiedenen Modifikationen infolge der Wechselwirkung mit dem Gitter aufgehoben werden können. Der Verlauf der Rotationswärme für die drei Modifikationen in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Fig. 1 dargestellt; Fig. 2 enthält neben dem Kugelkreisel (gestrichelt) die Rotationswärme des gewöhnlichen Methans. Man erkennt, daß das Maximum der spezifischen Wärme von 6° beim Kugelkreisel zu 32° beim Methan verschoben ist. Der physikalische Grund dafür liegt natürlich darin, daß eine höhere Temperatur dazu gehört, um die nicht erlaubten Rotationszustände zu überspringen und die höheren anzuregen.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. A. Eucken gemacht; ich danke ihm dafür, ebenso Herrn Prof. Dr. E. Fues für manche wertvolle Diskussion.

Göttingen, Institut für theoretische Physik und physikalische Chemie der Universität, 19. Juli 1934.

(Eingegangen 27. Juli 1934.)

BERICHTE.

Bericht über die Erforschung der freien Alkalimetalle (1930—1933).

Von H. Alterthum und R. Rompe.

Der vorliegende Bericht weicht insofern von den an dieser Stelle gewohnten ab, als in ihm nicht über ein eng begrenztes Sondergebiet der Physik im Zusammenhang berichtet, sondern eine Darstellung aller Eigenschaften einer Gruppe nahe verwandter Elemente gegeben wird; von Eigenschaften sind mit Ausnahme der rein technologischen möglichst sämtliche in der Berichtszeit neu untersuchten oder gemessenen berücksichtigt worden. Es soll dadurch dem Leser physikalisches Tatsachenmaterial in einer Zusammenstellung nahegebracht werden, die Zusammenhänge zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften einer praktisch und theoretisch wichtigen Gruppe von Elementen mit möglichst großer Deutlichkeit hervortreten läßt. Gleichzeitig soll dem praktisch mit diesen Elementen arbeitenden Forscher die Möglichkeit gegeben werden, sich schnell über sämtliche neuen bekanntgewordenen Eigenschaften seines Untersuchungsobjektes zu unterrichten.

Schließlich sind noch einige für das Laboratorium geeignete Darstellungsmethoden beschrieben.

1. Kerneigenschaften.

a) Atomgewichte.

Zusammenstellung (1)

Li: Aus dem Isotopieeffekt der Kernschwingungen der Li_2-Banden: Li_7Li_7 und Li_6Li_7; (Li_6Li_6 wurde nicht mit Sicherheit festgestellt), in Absorption wurde der Isotopiekoeffizient bestimmt zu:

$$\left(\frac{\mu_{6,7}}{\mu_{7,7}}\right)^{1/2} = 1{,}04103 \pm 0{,}00051$$

daraus das Verhältnis der Massen $Li_7 : Li_6 = 1{,}16633 \pm 0{,}351$. (Aus massenspektroskopischen Messungen (Costa und Aston) ergab sich: $Li_7 : Li_6 = 1{,}16750 + 0{,}373$.) Für die Masse des Li_6 wurde erhalten: 6,012, Massendefekt: 27, in Übereinstimmung mit der Astonschen Kurve (7). Eine genauere Bestimmung ergab:

$$\left(\frac{\mu_{6,7}}{\mu_{7,7}}\right)^{1/2} = 1{,}04141 \pm 0{,}48$$

aus den $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Banden, und $1{,}0411 \pm 0{,}32$ aus den $^1\Sigma - {}^1\Pi$-Banden (2). Aus dem Isotopieeffekt der Rotation der $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Banden ergab sich:

$$\left(\frac{\mu_{6,7}}{\mu_{7,7}}\right)^{1/2} = 1{,}0422 \pm 0{,}37 \text{ (5).}$$

Massenspektroskopisch wurde ermittelt: Li_6 (bezogen auf O_{16}) $= 6{,}0145 \pm 0{,}03$; $Li_7 = 7{,}0146 \pm 0{,}36$ (3, 4).

Aus dem Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten wurde das Häufigkeitsverhältnis $Li_7 : Li_6 = 10{,}5 : 1$ ermittelt (6), wobei diese Zahl jedoch nur als obere Grenze anzusehen ist und den älteren Wert $7{,}2 : 1$ nicht ausschließt. Auf Grund spektroskopischer Untersuchung der *Li*-Linien im Sonnenspektrum wird das Häufigkeitsverhältnis der Isotopen $Li_6 : Li_7$ gleich dem auf der Erde festgestellt (82).

Na: Als wahrscheinlichster Wert wird, 22,988 angegeben (9). Bestimmung aus *NaCl-Ag*-Titration: 22,994 ± 0,42. Eine Diskussion der Genauigkeit des Verfahrens (7, 8). Aus massenspektrographischen Untersuchungen wird geschlossen, daß die Häufigkeit der Isotopen Na_{21}, Na_{25} kleiner als $\frac{1}{3000}$ der von Na_{23} ist (3).

K: Als wahrscheinlichster Wert wird 39,104 angegeben (9). Aus *KCl:* 39,095 (10). Nach der Methode von Hevesy und Lögstrup: 39,096 für die leichtere Fraktion, 39,109 für die schwerere Fraktion. Der Gehalt der schweren Fraktion an K_{41} wird zu 7,3 Proz. angegeben (11). Aus massenspektroskopischen Messungen wurde geschlossen, daß die Häufigkeit des Isotops K_{40} weniger als $\frac{1}{300}$ von K_{39}, die von K_{43} weniger als $\frac{1}{1500}$ von K_{39} sein muß (3).

Cs: Massenspektrographisch wurde (bezogen auf O_{16}) $Cs = 132{,}933$ gefunden und hieraus unter Berücksichtigung des Naudéschen Faktors ein chemisches Atomgewicht zu 132,91 ± 0,02 berechnet (12). Aus Titration *CsCl-Ag*: 132,91; dieser Wert ist um 0,1 Proz. größer als ein früher (von Richards und Archibald) gefundener; die Abweichung wird auf Verunreinigung des *Cs* durch *Rb* und *K* zurückgeführt (13).

b) Mechanisches und magnetisches Moment des Kerns.

Li: Aus dem Intensitätswechsel der Rotationslinien der Li_2-Banden ergab sich für den Li_7-Kern ein wahrscheinliches mechanisches Moment von $\frac{3}{2}$ (14). Aus Hyperfeinstrukturmessungen an den *Li*-Linien wurde auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{2}$ geschlossen (15, 16, 17), ferner wurde gezeigt, daß das mechanische Moment des Li_7-Kerns unmöglich 1 oder $\frac{5}{2}$ sein kann; 2 ist möglich, $\frac{3}{2}$ am wahrscheinlichsten (20). Berechnung des Hyperfeinstrukturbildes (18, 19).

Eine Berechnung des Kernmomentes von Li_7 unter Annahme eines Aufbaues aus Protonen und Neutronen und gequantelter Spins ergab Resultate in Übereinstimmung mit der Erfahrung (21). Das magnetische Moment des Li_7-Kerns wurde zu 3,29 des theoretisch für das Proton zu erwartenden berechnet (22). Eine Näherungsformel für das Verhältnis $g(J)$ von mechanischem zu magnetischem Kernmoment gibt (23) an.

Na: Das Intensitätsverhältnis der geradzahligen zu den ungeradzahligen Rotationslinien der *Q*-Zweige der Na_2-Banden wurde zu 1,74 gemessen, daraus ein mechanisches Moment von $\frac{3}{2}$ berechnet (24). Aus der Hyperfeinstruktur der *D*-Linien ergab sich $\frac{3}{2}$ oder wahrscheinlicher $\frac{5}{2}$ (25), ein anderer Wert, $\frac{1}{2}$, wird von (27) angegeben, ebenfalls $\frac{3}{2}$ finden (28). Aus dem Polarisationsgrad der *D*-Linienresonanzfluoreszenz wurde auf ein mechanisches Moment größer als 1 geschlossen; er ist verträglich mit $\frac{3}{2}$, das gleiche gilt auch für $\lambda = 3302$ Å (26, 29). Aus der Hyperfeinstruktur der *NII*-Linien wurde $\frac{3}{2}$ ermittelt (78).

Das magnetische Moment wird zu $\frac{1}{890}$ (27) bzw. $\frac{2.6}{1840}$ (28) des Bohrschen Magnetons angegeben. Eine direkte Bestimmung nach dem Stern-Gerlachschen Verfahren ergab für den Kernspin: $\frac{3h}{4\pi}$ (30).

K: Die *K*-Linien zeigen keine Hyperfeinstruktur (31, 32), trotzdem hat der *K*-Kern ein mechanisches Moment, wie aus dem Intensitätswechsel der Rotationslinien der K_2-Banden hervorgeht (33).

Rb: Aus Hyperfeinstrukturmessungen an *Rb*-Linien wurde auf ein mechanisches Moment von $\frac{3}{2}$ geschlossen (31); unter Annahme eines Häufigkeitsverhältnisses der *Rb*-Isotope Rb_{85} : $Rb_{87} = 4 : 1$ wird für Rb_{85} $\frac{5}{2}$, für Rb_{87} $\frac{3}{2}$ angegeben (34); von (35) werden die gleichen Werte angegeben.

Das magnetische Moment von Rb_{87} wird von (34) als 2,3mal dem von Rb_{85} angegeben und in Zusammenhang mit der Instabilität des β-aktiven Rb_{87}-Kerns gebracht; (35) gibt für Rb_{87} den 2,5fachen Wert des magnetischen Moments des Rb_{85} an.

Cs: Aus Hyperfeinstrukturmessungen an *Cs*-Linien wurde ein mechanisches Moment von wahrscheinlich $\frac{7}{2}$ ermittelt, ein magnetisches von $\frac{1}{1100}$ oder $\frac{1}{1600}$ Bohrschen Magnetonen (36, 37).

c) Kernumwandlung.

α) Radioaktive Kernumwandlung.

Radioaktiver Zerfall ist nur an *K* und *Rb* beobachtet worden, und zwar β- und bei *K* auch γ-Aktivität. Bei *Cs* konnte eine β-Emission nicht nachgewiesen werden (38).

Die β-Emission des *K* soll auf das Isotop K_{41} zurückgehen (39). Die Zahl der von K_{41} pro g, pro sec ausgesandten β-Strahlen ist 23; die Zerfallskonstante $1{,}5 \cdot 10^{-21}$, die Halbwertzeit $1{,}5 \cdot 10^{13}$ Jahre (40). Aus Messungen der Reichweite der β-Strahlen wurde eine Halbwertzeit von $5 \cdot 10^{12}$ Jahren berechnet (38). Die β-Strahlung setzt sich aus zwei verschieden harten Gruppen zusammen (41), von denen die eine — etwa 60 Proz. der Gesamtstrahlung umfassende — $\sim 0{,}83$ der Lichtgeschwindigkeit hat, die andere $\sim 0{,}93 \cdot c$ (42). Es wird angenommen, daß K^{41} bei der β-Emission in ein (hypothetisches) Ca^{41} übergeht, welches seinerseits nicht stabil ist, sondern durch Emission eines Neutrons in ein Ca^{40} sich verwandelt (43). Zu einem ähnlichen Resultat gelangt (44) auf Grund des Bartlettschen Aufbauschemas. Aufbau von K_{39} : $n^{20} + p^{19}$, wenn n^r r Stück Neutronen,

β^r r Stück Protonen, e^r r Stück Elektronen bedeuten, $K_{41}(\beta, \gamma)$: $Ca_{40} + n + e$ (54).

Unter der Voraussetzung, daß in einem bestimmten, sehr alten K-haltigen Feldspat sich Ca^{41} aus K^{41} gebildet hat, sollte für Ca ein Atomgewicht von 40,30 herauskommen; eine experimentelle Atomgewichtsbestimmung ergab 40,22 (46), doch wurde die Zuverlässigkeit dieses Ergebnisses angezweifelt (47, 48). Magnetooptisch wurde ein Ca beobachtet, dessen Atomgewicht zwischen 40 und 44 liegen muß (49). — Zwei exakte Atomgewichtsbestimmungen aus sehr alten Feldspäten mit 9 Proz. Gehalt an K_2O und weniger als 0,3 Proz. CaO ergaben für Ca: 40,092 bzw. 40,089. Hingegen ergab sich für Ca aus frischen Seemuschelschalen: 40,076 bzw. 40,077. Unter der Annahme, daß bei den Atomgewichtsbestimmungen a) alles Ca^{41}, b) $33^1/_3$ Proz. des Ca^{41} extrahiert wurden, wurde die mittlere Lebensdauer von K^{41} berechnet. Es ergab sich im Falle a: $2 \cdot 10^{12}$ bzw. $1{,}3 \cdot 10^{12}$ Jahre; im Falle b) $7 \cdot 10^{11}$ bzw. $4{,}3 \cdot 10^{11}$ Jahre (50).

Ein Versuch, die Neutronenemission des K (KCl) zu beobachten, fiel negativ aus (45).

Neben der β-Strahlung tritt bei K noch eine sehr durchdringende (γ — ?) Strahlung auf, die nach (42) 1 Proz. der Gesamtstrahlung ausmachen soll. Diese Strahlung hat etwa die doppelte Durchdringungsfähigkeit wie die γ-Strahlung des RaC und ist etwa $5 \cdot 10^{11}$ mal schwächer als diese (51, 52).

Für Rb ergab sich die Zahl der pro g, pro sec ausgesandten β-Teilchen zu etwa 350. Die Zerfallskonstante Z: $5 \cdot 10^{-20}$, die Halbwertzeit H: $4{,}3 \cdot 10^{11}$ Jahre (40). Aus Reichweitenmessungen wurde $H \sim 1{,}6 \cdot 10^{11}$ ermittelt (38). (53) weist auf die Möglichkeit einer Beeinflussung des Erdöls durch die radioaktive Emission des K hin.

β) Künstliche Kernumwandlung.

Versuche über künstliche Kernumwandlung wurden in erster Linie an Li ausgeführt. Obgleich prinzipiell auch an den übrigen Alkalien, vor allem Na und K möglich, ergeben sich wegen der wachsenden Kernladungszahl sehr viel schlechtere Ausbeuten als bei Li.

Die Möglichkeit einer Neutronenemission des Li_7-Kerns bei Beschießung mit α-Teilchen wird vom Standpunkt des Kernaufbaues diskutiert (55); auf Grund von Gesetzmäßigkeiten der Kernumwandlung ist der Prozeß $B_{10} + H_1 = Li_7 + \alpha_4$ möglich (56). Vermutungen über die von Li emittierten Neutronen auf Grund von Messungen des Durchdringungsvermögens der aus Be ausgelösten Neutronen (57). Bei Beschießung mit schnellen Protonen (250 kV), die durch direkte Beschleunigung erhalten wurden, ließ sich der Li_7-Kern zertrümmern. Für die Umwandlung wurde das Schema angegeben: $Li_7 + H_1^+ = 2He_4^{++} + \Delta v$; die α-Teilchen wurden mittels Szintillationsschirm beobachtet. Δv wurde aus der Reichweite 8,3 cm der α-Teilchen zu $17{,}2 \cdot 10^6$ Volt berechnet (58, 59, 60). Durch Aufnahmen in der Nebelkammer wurde das oben gegebene Umwandlungsschema bestätigt. Die beiden α-Teilchen laufen in einem Winkel auseinander, der etwas kleiner ist als 180°, da das Proton einen merklichen Impuls auf den Li_7-Kern überträgt. Hierbei wurde die Reichweite der α-Teilchen zu $> 8^1/_2$ cm gemessen (61).

Die kleinste Protonenenergie, bei der sich noch eine Zertrümmerung der Li mittels Szintillationsschirmes nachweisen ließ, betrug 13 kV; hierbei wurden die Protonen in einem Kanalstrahlrohr beschleunigt (62). Wie bereits von (58) beobachtet war, nimmt die Ausbeute der Kernumwandlung mit wachsender Protonenenergie zu, entsprechend der Gamowschen Theorie; zwischen 90 und 100 kV ist der Anstieg der Ausbeute sehr steil (69). Bestätigung durch Versuche mit Protonen von 360, 510 und 710 kV Geschwindigkeit, die nach dem Lawrence-Livingstoneschen Verfahren (hochfrequentes el. Wechselfeld und konstantes Magnetfeld) beschleunigt wurden; hierbei wurde Li in Form von LiF benutzt und die Kerntrümmer mit dem Spitzenzähler beobachtet (63). Bestimmung der Ausbeute mit 250-kV-Protonen ergab: $2{,}0 \cdot 10^{-9}$ α-Teilchen pro Proton; bei 500 kV $10{,}2 \cdot 10^{-9}$; bei 1000 kV: $40 \cdot 10^{-9}$ in Übereinstimmung mit (58, 64). Zwischen 600 und 750 kV wird die Ausbeute zu $\frac{1}{20}$ der von Bor angegeben (65).

Bei Verwendung von Protonen von 600 bis 750 kV (direkt beschleunigt mit elektrostatischem Generator nach v. d. Graff) konnten zwei Arten der von Li emittierten α-Teilchen nachgewiesen werden (65). Bei Beobachtung mittels Nebelkammer wurden α-Teilchen kleiner Reichweite $1-1^1/_2$ cm bzw. 2 cm (von $\sim 2 \cdot 10^6$ V Energie) nachgewiesen (66). Eine vollständige Aufnahme der Absorptionskurve der von Li bei Beschießen mit Protonen emittierten α-Teilchen ergab drei gut voneinander unterschiedene Gruppen: $8{,}4 \pm 0{,}2$; $1{,}15 \pm 0{,}2$; $0{,}65 \pm 0{,}2$ cm Reichweite. Die Teilchenzahlen der drei Gruppen verhalten sich wie 1 : 1 : 0,5 (67, 68). Bei Zertrümmerung von Li durch Protonen in der Nebelkammer wurde festgestellt, daß die Atomtrümmer kleiner Reichweite paarweise auftreten, meist in genau entgegengesetzter Richtung; die Summe der Reichweiten beträgt zwischen 21 und 29 mm (81).

Eine Neutronenemission von Li bei Beschießung mit Protonen wurde beobachtet, deren Intensität gleich 1 Proz. der von Beryllium unter

gleichen Versuchsbedingungen geschätzt wurde (70). Hingegen wurde von (65) keine Neutronenemission beobachtet, auch nicht bei Verwendung von *He*-Kanalstrahlen. Bei Beschießen von *Li* (*LiCl*) mit Deutonen von 550–900 kV wird starke Neutronenemission beobachtet, für die das Schema: $Li_7 + H_2 = 2\,He_4 + n_1$ angegeben wird. Die von (70) beobachtete schwache Neutronenstrahlung bei Beschießen mit Protonen wird auf die hierbei sich bildenden α-Teilchen zurückgeführt (80).

Die Absorption von Neutronen (10^5/sec) aus *Be*-Pulver, dessen α-Strahlen bis zu 3,6 Curie äquivalent waren, in *Li* wurde untersucht (71).

Neben der α-Emission wurde auch eine γ-Emission beobachtet (62), und zwar handelt es sich um eine weiche Strahlung, die durch 0,3 mm Blei um 50 Proz. geschwächt wird; daneben werden noch Quanten größerer Reichweite beobachtet, die vielleicht durch die bei der *Li*-Umwandlung entstehenden Neutronen ausgelöst werden (72).

Bei Zertrümmerung von *Li* durch Deutonen wurden doppelt so schnelle α-Teilchen beobachtet als bei Protonen (67). Durch Beschleunigen von ionisiertem Wasserstoff-$H_1H_2^+$-Molekülen auf bis zu $2 \cdot 10^6$ V wurde H_1 von 660 kV, H_2 von 1330 kV erhalten; diese lösten aus *Li* α-Teilchen der Reichweite: 8,2 und 14,5 cm ($12{,}5 \cdot 10^6$ V) aus. Für die Umwandlung des *Li* durch H_2 wurde folgendes Schema angegeben: $Li_6 + H_2 = 2\,He_4$ (73). Bei Geschwindigkeiten der H_2^+-Teilchen über $0{,}8 \cdot 10^6$ V wurden außerdem noch Protonen bis zu 40 cm Reichweite beobachtet. Diese Protonen werden durch die Umwandlung $H_2^+ = H_1 +$ Neutron gedeutet (74). Es wurde festgestellt, daß bei H_2^+-Teilchen die Zunahme der Teilchenzahl mit Zunahme der Energie wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei Protonen, jedoch nur für Geschwindigkeiten über 70 kV. Es treten hierbei zwei Gruppen auf: $13{,}0 \pm 0{,}2$ cm ($11{,}5 \cdot 10^6$ V) und eine Komplexgruppe $1{,}0 - 7{,}8 \pm 0{,}2$ cm ($1{,}7 - 8{,}3 \cdot 10^6$ V), wobei es sich wahrscheinlich um α-Teilchen handelt. Die 13 cm-Gruppe soll auf eine Umwandlung nach dem Schema: $^3Li_6 + {}^1H_2 = {}^2He_4 + {}^2He_4$ zurückgehen, während die Komplexgruppe auf $^3Li_7 + {}^1H_2 = 2\,{}^2He_4 + {}^0n_1$ (69). Diese Versuche sind sichergestellt worden durch (75).

Eine Umwandlung von *Na* mittels Protonen ist, mit sehr viel kleinerer Ausbeute als bei *Li*, von (58) beobachtet worden. Bei Verwendung von H_2^+ wurde an *Na* eine Umwandlung für Geschwindigkeiten über 200 kV beobachtet (67).

Bei Beschießung von *Li* mit α-Teilchen wurde eine sehr harte γ-Strahlung beobachtet (76).

Ein Versuch, die künstliche Umwandlung von *Na* und *K* bei Beschießung mit α-Teilchen mit den Methoden der chemischen Analyse nachzuweisen, verlief erfolglos. Bei *K* wurde ein mit der Zahl der aufgenommenen α-Teilchen übereinstimmender *He*-Gehalt festgestellt (77). Nach Bestrahlung von *Li* und *Na* mit β-Strahlen wurden Spuren von *He* in *Li* chemisch-analytisch nachgewiesen, *He* und *Ne* in *Na* (79).

Literaturverzeichnis.

1) O. Hahn, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **66**, A, 1, 1933.
2) A. McKellar, Phys. Rev. (2) **44**, 155, 1933.
3) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. (2) **37**, 1706, 1931; Journ. Franklin-Inst. **212**, 317, 1931.
4) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. (2) **44**, 56, 1933.
5) F. A. Jenkins und A. McKellar, Phys. Rev. (2) **44**, 325, 1933.
6) H. Schüler, Naturwiss. **19**, 772, 1931.
7) C. R. Johnson, Journ. phys. chem. **36**, 1942, 1932.
8) C. R. Johnson, Journ. phys. chem. **37**, 923, 1933.
9) E. Moles, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 864, 1929.
10) G. P. Baxter und W. M. Nerin, Journ. amer. chem. Soc. **55**, 3185, 1933.
11) G. P. Baxter und Ch. M. Alter, Journ. amer. chem. Soc. **55**, 3270, 1933.
12) F. W. Aston, Nature **127**, 813, 1931.
13) G. P. Baxter und J. S. Thomas, Journ. amer. chem. Soc. **55**, 858, 1933.
14) K. Wurm, Naturwiss. **16**, 1028, 1929; Zeitschrift f. Phys. **58**, 562, 1930.
15) H. Schüler, Zeitschr. f. Phys. **66**, 431, 1930; vgl. auch Zeitschr. f. Phys. **42**, 487, 1927; Ann. d. Phys. (4) **76**, 292, 1925.
16) S. Goudsmith und D. Inglis, Phys. Rev. **37**, 328, 1931.
17) S. Goudsmith und L. Young, Nature **125**, 461, 1931.
18) P. Güttinger, Zeitschr. f. Phys. **64**, 749, 1930.
19) P. Güttinger und W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **67**, 743, 1930.
20) N. M. Gray, Phys. Rev. **43**, 1044, 1933.
21) E. G. Jones, Nature **130**, 580, 1932.
22) L. P. Granath, Phys. Rev. **42**, 44, 1932.
23) J. Goudsmith, Phys. Rev. **43**, 636, 1932.
24) J. Joffe und H. C. Urey, Phys. Rev. **43**, 761, 1933.
25) H. Schüler, Zeitschr. f. Phys. **68**, 174, 1931.
26) N. P. Heydenburg und A. Ellett, Phys. Rev. (2), **44**, 326, 1933.
27) S. Frisch und A. Ferchmin, Naturwiss. **18**, 886, 1930.
28) C. M. van Atta und L. P. Granath, Phys. Rev. (2) **44**, 60, 1933.
29) N. P. Heydenburg und A. Ellett, Phys. Rev. (2), **40**, 1041, 1932.
30) J. J. Rabi und V. W. Cohen, Phys. Rev. (2) **43**, 582, 1933.
31) H. Schüler und H. Brück, Zeitschr. f. Phys. **55**, 575, 1929; **58**, 725, 1929.
32) S. Frisch, Phys. Zeitschr. d. Sowj.-U. **1**, 302, 1932.
33) C. Frische, Phys. Rev. **40**, 1050, 1932.
34) H. Kopfermann, Naturwiss. **21**, 24, 1933; Zeitschr. f. Phys. **83**, 417, 1933.

35) D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 673, 1933; Zeitschr. f. Phys. **86**, 131, 1933.
36) H. Kopfermann, Naturwiss. **19**, 675, 1931; Zeitschr. f. Phys. **73**, 437, 1930.
37) D. A. Jackson, Nature **127**, 924, 1931.
38) G. Orbán, Wien. Ber. **140** (2a), 121, 1931.
39) G. v. Hevesy, W. Seith und M. Pahl, Zeitschrift phys. Chem. Bodenstein-Festband S. 309, 1931.
40) W. Mühlhoff, Ann. d. Phys. **7**, 205, 1930.
41) D. Bocciarelli, Linc. Rend. (6), **15**, 686, 1932.
42) D. Bocciarelli, Linc. Rend. (6), **17**, 830, 1933.
43) P. Auger, C. R. **194**, 1346, 1932.
44) J. Claussen, Verh. d. dtsch. Phys. Ges. **14**, 9, 1933.
45) H. Herzfinkiel und A. Wroncberg, Acta Polon. Phys. **2**, 157, 1933.
46) A. V. Frost und O. Frost, Nature **125**, 48, 1930.
47) A. Holmes und R. W. Lawson, Nature **125**, 48, 1930.
48) O. Hönigschmidt, Nature **125**, 91, 1930.
49) F. Allison und R. Goslin, Phys. Rev. (2) **40**, 1015, 1932.
50) J. Kendall, W. W. Smith und Th. Tait, Nature **131**, 688, 1933.
51) F. Běhounek, Nature **126**, 243, 1930.
52) O. Kolhörster, Zeitschr. f. Geophysik **6**, 341, 1931.
53) F. Schwarz, Petroleum **28**, 8, 1932.
54) J. H. Bartlett, Phys. Rev. **42**, 145, 1932.
55) W. D. Harkins, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 855, 1933; Proc. Nat. Acad. Amer. **19**, 307, 1933.
56) E. N. Gapon, Phys. Zeitschr. d. Sowj.-U. **4**, 132, 1933.
57) T. W. Bonner, Phys. Rev. **44**, 235, 1933.
58) J. D. Cockroft und E. T. S. Walton, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 619, 1932; **137**, 229, 1932.
59) C. Sinelnikow, A. Leipunski, Anth. Walther und G. Latyschew, Phys. Zeitschr. d. Sowj.-U. **2**, 285, 1932.
60) F. Kirchner, Naturwiss. **21**, 676, 1933; Phys. Zeitschr. **33**, 777, 1932.
61) F. Kirchner, Münch. Ber. S. 129, 1933.
62) H. Rausch v. Traubenberg, Naturwiss. **21**, 26, 1933.
63) E. O. Lawrence, M. Stanley Livingstone und M. G. White, Phys. Rev. **42**, 150, 1932.
64) M. C. Henderson, Phys. Rev. (2) **43**, 98, 380, 1933.
65) M. A. Tuve, L. R. Hafstad und O. Dahle, Phys. Rev. (2) **43**, 1055, 1933.
66) F. Kirchner, Naturwiss. **21**, 676, 1933.
67) M. L. E. Oliphant und Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 259, 1933.
68) M. L. E. Oliphant, Lord Rutherford und B. B. Kinsey, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 722, 1933.
69) Chr. Gehrtsen, Naturwiss. **20**, 743, 1932.
70) G. Kirsch und R. Trattner, Wien. Anz. S. 39 (721), 1933.
71) J. R. Dunning und G. B. Pegram, Phys. Rev. **43**, 497, 1933.
72) A. Eckhard, R. Gebauer und H. Rausch v. Traubenberg, Naturwiss. **21**, 694, 1933; Zeitschr. f. Phys. **80**, 557, 1933.
73) G. N. Lewis, M. Stanley Livingstone und E. O. Lawrence, Phys. Rev. **44**, 55, 1933.
74) G. N. Lewis, M. Stanley Livingstone und E. O. Lawrence, Phys. Rev. **44**, 56, 1933; **44**, 316, 1933.
75) P. J. Dee und E. T. S. Walton, Proc. Roy. Soc. **141**, 733, 1933.
76) W. Bothe und H. Becker, Zeitschr. f. Phys. **66**, 289, 1930.
77) F. A. Paneth und P. L. Günther, Nature **141**, 652, 1933; Naturwiss. **21**, 367, 1933.
78) S. Frisch, Phys. Zeitschr. d. Sowj.-U. **4**, 557, 1933.
79) W. Sokolov und M. Gurevich, Nature **132**, 679, 1933.
80) H. R. Crane, C. C. Lauritzen und A. Soltan, Phys. Rev. **44**, 692, 1933.
81) P. J. Dee, Nature **132**, 818, 1933.
82) E. McMillan, Phys. Rev. **44**, 246, 1933.

2. Eigenschaften der Elektronenhülle.

a) Atome.

Ein anschauliches Bild der Ladungsverteilung der Elektronenwolke, die den einzelnen Termen der Alkalimetallatome entspricht, wurde durch Photographie eines kinematischen Modells gefunden (1).

Für die beiden leichtesten Alkalimetalle *Li* und *Na* sind die Eigenfunktionen des neutralen und ionisierten Atoms quantenmechanisch berechnet worden. Die Berechnung der Eigenfunktionen des Grundzustandes des *Li* nach der Methode von Hartree ergab für die Ionisierungsarbeit 5,32 (beob.: 5,37) V (2). Eine ebenso gute Übereinstimmung ergab sich bei der Rechnung von (4). Die Berechnung des Grundterms von *Li* III ergab für die Ionisierungsspannung 75,272 V (3). Es wurde ein auf die Alkalimetallatome anwendbares asymptotisches Integrationsverfahren der Differentialgleichung des Thomas-Fermi-Atoms angegeben, durch Reduktion der nichtlinearen Differentialgleichung zweiter Ordnung nach dem Verfahren von Emden auf eine Differentialgleichung erster Ordnung, die für große Kernabstände angenähert integriert werden kann (5). — Bei sämtlichen Alkalimetallen sind viele *F*- und *D*-Terme „verkehrt", d. h. dem größeren Totalimpuls j entspricht die kleinere Energie gegen den Grundzustand. Hierfür soll eine Störung mit einer anderen, energetisch benachbarten Elektronenkonfiguration verantwortlich sein (6). Eine Rechnung unter Berücksichtigung der magnetischen Wechselwirkung zwischen dem Valenzelektron und den abgeschlossenen Schalen führte bei *Cs* noch zu keiner Umkehrung der *F*-Terme (7). Deutung durch Polarisation des Rumpfes des Atoms führt zu qualitativem Verständnis der Erscheinung (112). Das Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten der Hauptserie, das nach älteren theoretischen Vorstellungen genau 2 : 1 betragen sollte, ergibt sich nach neueren Rechnungen zu unter 2 : 1 und hat zudem einen Gang mit der Hauptquantenzahl n (8). Die Ergebnisse dieser Arbeit sind

experimentell bestätigt worden (9). Eine Untersuchung des 2. und 3. Hauptserienubletts von *Rb* und *Cs* in Emission bei thermischer Anregung nach dem Umkehrverfahren, extrapoliert auf ∞-dünne Schicht, ergab für *Rb*: 2. Glied: 2,55 bis 2,58 : 1; 3. Glied: 3,25 : 1; für *Cs*: 3. Glied: 8,0 : 1. Hierbei ist allerdings eine Abweichung der Linienabsorption von der Dispersionsverteilung wegen der Hyperfeinstruktur zu berücksichtigen (48, 49).

Li: Eine experimentelle Untersuchung des *Li*-I-Spektrums findet sich bei (10); eine genaue Wellenlängenbestimmung bis zum 31. Gliede der Hauptserie, ferner des Spektrums des *Li* III im Vakuum-U.V. bei (11, 12). Über die Möglichkeit einer Doppelanregung (39).

Na: Eine große Anzahl von Termen des *Na*-Ions wurde durch Analyse des *Na*-II-Spektrums gewonnen, wobei sich die Wellenlängen der Resonanzlinien zu 372,04 und 375,34 Å ergaben (13); Untersuchungen des *Na*-Spektrums im Vakuum-U.V. (14); ferner im Wellenlängengebiet 2500–4000 Å (15); für die Ionisierungsspannung des *Na* II ergab sich 47,5 V (16). Eine Untersuchung des Spektrums des *Na* III im Gebiet von 180–380 Å gibt (17). Untersuchung der Spektren von *Na* II, *Na* III, *Na* IV im Vakuum-U.V. Das *Na*-II-Spektrum hat Linien zwischen 269,98 und 376,350 Å und ist neonähnlich; *Na* III zwischen 230,25 und 380,091 und ist fluorähnlich. Von *Na* III wurden einige Singulett- und Triplett-Terme neu aufgefunden (18). Ferner *Na* II (33); *Na* IV (34).

K: Eine Untersuchung des *K* II–*K* VI-Spektrums im Vakuum-U.V. gibt (19), *K* III (20), eine Theorie der Resonanzaufspaltung (21). Eine Einordnung der von (19) gemessenen Linien gibt (111). Eine Untersuchung über das Auftreten der Satelliten von K_β geben (114, 115, 116).

Rb: Interferometrische Bestimmung der Wellenlängen der Linien der Neben- und Bergmannserie des *Rb* findet sich bei (22). Eine Analyse des *Rb*-II-Spektrums (23), die Ionisierungsarbeit des Rb^+ beträgt 27,3 V (24). Eine Reihe bisher unbekannter Linien wurden bei unterbrochenem Betrieb des Bogens gefunden (25). Die Hauptserienlinien bis zum 38. Glied wurden in Absorption gemessen (26). Das Spektrum des *Rb* II, *Rb* III, *Rb* IV wurde im Bereich von 238,1–2143,8 Å untersucht (31, 32). Im Vakuum-U.V. wurden in Absorption Linien beobachtet, die auf Anregung von Elektronen aus der abgeschlossenen *M*-Schale zurückgeführt werden (113).

Cs: Eine Untersuchung des *Cs*-II-Spektrums im Vakuum-U.V. ergab für die Resonanzlinien 13,32, 13,70 V (27), für die Ionisierungsspannung 23,4 V (23 und 24). Eine Einordnung einer Anzahl von Linien gibt (28). Absorptionsspektrum wurde bei Drucken von 0,15–0,6 mm *Hg* in 2 m langem Quarzrohr zwischen 3184–1935 Å untersucht (29).

Mittels der neuen ultrarotempfindlichen Platten von Kodak konnte eine Untersuchung des Spektrums von *Na*, *K*, *Rb*, *Cs* zwischen 8500 und 11800 Å durchgeführt werden (30).

Es wurde eine Bestimmung des magnetischen Momentes von *K* und *Li* im Grundzustand nach der Methode von Stern-Gerlach vorgenommen. Daraus ergab sich für das Bohrsche Magneton $\mu_{\text{Bohr}} = 0{,}916 \cdot 10^{-20}$ Gauß $\cdot$ cm$^3 \pm 5$ Promille in Übereinstimmung mit dem Wert $\frac{eh}{4\pi mc}$, wenn für $\frac{e}{mc}$ der aus der Spektroskopie bekannte Wert eingesetzt wird. Für das Kernmoment des *Li* ergab sich, falls Kopplung zwischen Kernmoment und Elektronenspin angenommen wird, ein Wert $< 0{,}05$ Promille des Bohrschen Magnetons, und falls keine Kopplung angenommen wird, 0,5 Promille (35). Eine Ausmessung der Hyperfeinstruktur der *Li*-I-Linie 6708 Å in Emission ergab für den Abstand der Hauptkomponenten: 0,155 Å, für den Abstand der Begleitlinie von der langwelligeren Hauptkomponente: 0,149 Å in Übereinstimmung mit früheren Messungen (36). Berechnung der Feinstruktur (s. auch Mechanisches und magnetisches Moment des Kerns) von *Li* I und *Li* II durch Zurückführung auf Mitbewegung des Kerns (106). Berechnung des Landé-Faktors für die Hyperfeinstruktur zu 2,16 (107). Eine Untersuchung über die Feinstruktur von *Na* II gibt (37). Der Paschen-Back-Effekt an der Hyperfeinstruktur der *D*-Linien wurde untersucht (38). An *Rb* wurde keine Hyperfeinstruktur durch Isotopieeffekt beobachtet (1, 34).

Eine Untersuchung des quadratischen Starkeffektes an den 2. Gliedern der Hauptserie des *Rb* und *Cs* in Absorption findet sich bei (40). Es ergeben sich Rotverschiebungen. Bei *Na* wurde im inneren Feld eines *Na*-Bogens der quadratische Starkeffekt der *P*-*P*-Kombination, eine Violettverschiebung mit n^3, beobachtet (44). Bei allen Alkalien wird wegen der Wasserstoffähnlichkeit der höheren Terme eine Verbreiterung bzw. ein Verschwinden in starken elektrischen Feldern beobachtet. Es soll sich hierbei um eine spontane Ionisierung („Präionisation") eines Atoms aus einem Term unterhalb der Seriengrenze handeln; dieser Vorgang geht mit wachsender Feldstärke von immer tieferen, zu kleineren Hauptquantenzahlen gehörenden Termen aus; die Terme und damit die von ihnen ausgehenden Linien sind infolge der verkürzten Lebensdauer verbreitert (41). Experimentell

beobachtet wurde diese Erscheinung in Absorption an K in einem Plattenkondensator (42), in Emission an allen Alkalimetallen im inneren Feld einer positiven Säule von Alkali-Edelgasentladungen (43). Die in starken elektrischen Feldern auftretende Verschiebung der Seriengrenze bzw. vorzeitiges Abbrechen der Serien ist an K von (45) in Absorption im Plattenkondensator untersucht worden. Auf Grund des Summensatzes wurde berechnet, daß das Abbrechen der Hauptserie nicht auf Präionisation, sondern auf Verteilung der Intensität zugunsten der neuauftretenden verbotenen Linien zurückgeht, die noch sehr viel weiter nach kurzen Wellen hin sich verfolgen lassen. Präionisation soll erst bei höheren Laufzahlen auftreten (46). Eine Untersuchung von Na und K unter ähnlichen Bedingungen wie bei (45) wurde bis zu Feldstärken von 2700 V/cm angestellt; die S-S- und die S-D-Kombinationen wurden getrennt; es wurde bei höheren Feldstärken Aufspaltung der Linien beobachtet. Bei Na tritt bei höheren Seriengliedern fast symmetrische Aufspaltung zu beiden Seiten der ungestörten P-Terme auf; das Verhalten der $3S$-mS-Serie an der Grenze ist anders als bei K; ferner wird Doppelbrechung und Dichroismus beobachtet (47). Weitere Untersuchung an K (109).

Für Li ist eine Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten für die Hauptserie durchgeführt worden (50), ebenso für den Übergang ins kontinuierliche Spektrum [Photoionisation] (51), in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Bestimmungen aus der anormalen Dispersion (50). Das dritte Dublett der Hauptserie ist stärker als das zweite, die Absorption der Hauptserie vom zweiten Glied an beträgt 2,9 Proz. der des Resonanzdubletts, die des Grenzkontinuums 23 Proz. der Gesamtabsorption (52).

Eine Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten für die D-Linien liefert für die Zahl f der Ersatzdispersionselektronen $f \cong 1$ für beide Linien zusammen; die Verteilung auf die beiden Linien erfolgt nach Maßgabe der statistischen Gewichte im Verhältnis 2 : 1 (53, 54). Mit der experimentellen Ermittlung des f-Wertes der D-Linien beschäftigen sich eine Anzahl von Arbeiten. Aus der Linienabsorption wurde gefunden: f_{D_2}: 0,532; f_{D_1}: 0,267 (55); aus Messungen der Magnetorotation: $f_{D_2} = 0{,}7 \pm 0{,}03$; $f_{D_1} = 0{,}3 \pm 0{,}03$ (56); aus der absoluten Intensität einer Na-Flamme: $A = 0{,}62 \cdot 10^8\ \mathrm{sec}^{-1}$ (57), aus einer kombinierten Absorptions-Magnetorotationsmessung ergab sich eine Lebensdauer $\tau = 0{,}62 \cdot 10^{-8}$ (58), aus Messungen der Nachleuchtdauer der D-Linienfluoreszenzen mittels Kerrzellenfluorometer $\tau = 0{,}82 \cdot 10^{-8} + 0{,}32 - 0{,}22$ (59). Aus Messungen der anomalen Dispersion wurden die relativen f-Werte, bezogen auf $\lambda = 5893$ Å, für die Hauptserie bis zum 18. Gliede ermittelt (60). Die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Na-Nebenserien sind bestimmt worden (108).

Für K ist der Absorptionskoeffizient für die Photoionisation an der Seriengrenze zu $\alpha = 2 \cdot 10^{-20}$ berechnet worden (61).

Eine Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit liegt vor für die Resonanzlinien des Cs: $f = 0{,}66 \pm 10$ Proz. bzw. $0{,}32 \pm 10$ Proz. und für das zweite Glied der Hauptserie: $f = 0{,}0115$ bzw. 0,00269 (62). Das relative Intensitätsverhältnis des Resonanzdubletts zum zweiten Dublett der Hauptserie wurde zu 64 : 10 bestimmt (63). Relative Intensitätsverhältnisse für die Hauptserie geben (64). Der Absorptionskoeffizient für Photoionisation an der Seriengrenze ist zu 10^{-19} bestimmt worden (65). Eine Berechnung der Rekombinationswahrscheinlichkeit alkaliähnlicher Atome ist von (105) gegeben worden.

In Emission werden Grenzkontinua der Alkalimetalle in Gasentladungen beobachtet, (3, 53 und 64), gleichzeitig mit dem Auftreten verbotener Linien und Verbreiterung der höheren Serienglieder.

An allen Alkalispektren wird das Auftreten verbotener Serien beobachtet, und zwar sowohl der 1^2S–m^2D wie der P–P- und S–S-Kombinationen; die S–D-Linien wurden als Quadrupolstrahlung angesehen (66); bei Na geht die Intensitätsverteilung der 2^2S–m^2D-Serie parallel mit der der erlaubten Serie, während die der 2^2P–m^2P-Serie einen wesentlich schwächeren Intensitätsabfall nach höheren Gliedern hin aufweist. Aus diesem Verhalten wurde der Schluß gezogen, daß die S–D-Kombination Quadrupolstrahlung ist, während die P–P-Serie durch äußere Felder erzwungene Dipolstrahlung ist (67). Einen Beweis für den Quadrupolcharakter der S–D-Linien liefert auch die Beobachtung des transversalen Zeeman-Effektes an den S–D-Linien des K (68). Das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten von $(1^2S - 3^2P) : (1^2S - 3^2D)$ wurde zu 10^6 abgeschätzt (69). Aus Beobachtung der anomalen Dispersion der S-D-Kombination wird das Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten bei Cs zu $1{,}4 \pm 0{,}15$ angegeben; für alle Alkalimetalle soll die Übergangswahrscheinlichkeit A für S–D-Kombinationen 10^{-5} bis 10^{-6} betragen (70).

Über das Auftreten der verbotenen Linien in Gasentladungen s. dort.

Bei K wurde in Absorption bei Zusätzen von N_2 und H_2 eine Abhängigkeit der Intensität der Quadrupollinie 1^2S–3^2D vom Druck des Zusatzes festgestellt. Mit zunehmendem Fremdgasdruck erscheint die Linie bei kleineren K-Drucken (104).

b) Moleküle.

Alle Alkalimetallatome bilden durch Valenzkräfte gebundene zweiatomige Moleküle, deren Bindungsenergie mit wachsendem Atomgewicht abnimmt. Eine Bestimmung der Dissoziationsarbeit der Moleküle von *Li*, *Na*, *K* nach einer Molekularstrahlmethode gibt (87). Es ergaben sich für Li_2: 23400 Kcal/Mol, Na_2: 16800, K_2: 14300.

Auf Grund der Bandenanalyse wurden die grünen Banden des Li_2 gedeutet als $^1\Sigma - {}^1\Pi$-Übergang, die roten als $^1\Sigma - {}^1\Sigma$. Der Kernabstand r_0 im unangeregten, nicht schwingenden Molekül ergab sich zu 2,67 Å, die Dissoziationsarbeit V_D zu 1,14 V (71). Eine sehr sorgfältige Bestimmung der Dissoziationsarbeit ergab $1{,}14 \pm 0{,}03$ V (72). Eine Berechnung der Dissoziationsarbeit ergab 1,09 V (73, 74). Eine Berechnung der Valenzkräfte ergab für den Gleichgewichtsabstand r_0 der Kerne 2,4 Å. Unter Berücksichtigung der Abstoßung der inneren Elektronenschalen wurde der Gleichgewichtsabstand zu 3,18 Å, die Dissoziationsarbeit zu $\frac{1}{3}$ der experimentell ermittelten berechnet. Eine Korrektur lieferte die Werte: $r_0 = 3{,}17$ Å, $V_D = 0{,}328$ V (75). Es wurde festgestellt, daß die von London und Heitler angestellte Berechnung des $^1\Pi$-Zustandes falsch ist (76). Es wurde festgestellt, daß ein Isotopieeffekt des Elektronensprunges bei Li_2 nicht auftritt (85).

Die grünen Banden des *Na* sind bereits früher als $^1\Sigma - {}^1\Pi$, die roten als $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Übergang gedeutet worden.

Die Dissoziationsarbeit des Na_2-Moleküls war bestimmt worden aus der Konvergenzstelle der grünen Banden ($^1\Sigma - {}^1\Pi$) zu $1 \pm 0{,}1$ V (77). Mit diesem Wert stand in schlechter Übereinstimmung ein aus dem Molekulargewicht des *Na* bei 706°, 25, ermittelter Wert: 0,76 V (78) und der ebenfalls aus Dampfdichtebestimmungen gewonnene: 0,78 V (79) sowie der von (87) [s. oben] ermittelte Wert. Eine verfeinerte spektroskopische Bestimmung nach der Methode der Magnetorotation lieferte dann $0{,}76 \pm 0{,}02$ V (80). Eine Zusammenstellung aller nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Werte findet sich bei (81). Eine Zusammenstellung der Abhängigkeit von p und den Konstanten der Dampfdruckformel K, α von T bei (82). Eine Berechnung der Molekülkonstanten lieferte für V_D: 0,84 V, r_0: 3,01 Å, $\nu_0 = 170\,\mathrm{cm}^{-1}$ [ν_0: Kernschwingungsquant] (83). Eine Berechnung der Intensitätsverteilung im Bandenspektrum lieferte ein Resultat in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung (84). Ein Vergleich der bei Anregung von Resonanzserien der grünen Banden durch die *Cd*-Linien 4800 und 5086 Å beobachteten mit der nach einem halbempirischen Verfahren berechneten Intensitätsverteilung ergab Übereinstimmung (102). Auf Grund des Verhaltens der roten Banden bei der Magnetorotation wird auf die Existenz eines dem $^1\Sigma$-Term benachbarten $^3\Pi$-Terms geschlossen (95).

Das in Entladungen im *Na* auftretende gelbrote Bandensystem des *Na*, welches aus durch die *D*-Linien angeregten Resonanzserien besteht, wurde untersucht, es ergab sich für B_0'': $0{,}1539\,\mathrm{cm}^{-1}$; α_1 $0{,}0007\,\mathrm{cm}^{-1}$; $\alpha_2 = 0{,}00003\,\mathrm{cm}^{-1}$ (86). Durch Einstrahlung der *D*-Linien in *Na*-Dampf bei 320° C konnten in diesem Bandensystem Resonanzserien angeregt werden (110).

Nach dem Verfahren der Magnetorotation wurde die Dissoziationsarbeit K_2 aus den roten Banden zu $V_D = 0{,}51$ V $\pm$ 0,02 (88) bestimmt; die Molekülkonstanten ergaben sich zu: $B_0'' = 0{,}05611$; $r_0'' = 3{,}91$ Å; $\alpha'' = 0{,}000219$; $B_0' = 0{,}04812$; $r_0' = 4{,}22$ Å; $\alpha' = 0{,}000235$ (89). Die Analyse der Rotationsstruktur der roten Banden ergibt eine $^1\Sigma - {}^1\Pi$-Kombination; der Intensitätswechsel der Rotationslinien spricht für ein von 0 verschiedenes mechanisches Kernmoment des *K*-Atoms; es wurden die ultraroten Banden, welche den roten Natrium- und Lithiumbanden analog sind ($^1\Sigma - {}^1\Sigma$), analysiert (90). Eine theoretische Untersuchung der Intensitätsverhältnisse in den K_2-Banden findet sich bei (84).

Über die Banden des Rb_2 finden sich einige Angaben bei (91, 92); eine Analyse der Banden steht noch aus.

Angaben über Cs_2-Banden bei (91); weitere Banden sowie Analyse eines Bandensystems bei 6300 Å (92).

Außer den zweiatomigen Molekülen der Alkalien sind noch zweiatomige Mischmoleküle bekannt, von denen die von *Na*, *Ka*, *Rb*, *Cs* in allen Kombinationen beobachtet wurden (91). Die Bindungsenergie dieser „gasförmigen Legierungen" befolgt ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie die der nicht gemischten Moleküle (93). Eine Untersuchung der grünen *NaK*-Banden ergab einen Übergang $^1\Sigma - {}^1\Pi$; die Dissoziationsarbeit im oberen Term der gelben Banden wurde zu $1000\,\mathrm{cm}^{-1}$ bestimmt. Im Ultrarot wurden zwei neue Bandensysteme gefunden (94).

Wegen ihrer großen Polarisierbarkeit (96) neigen alle Alkalimetallatome zur Bildung von „van der Waalsschen" Molekülen, deren Dissoziationsarbeiten in der Größenordnung von einigen $\frac{1}{10}$ V liegen. Eine Berechnung der v. d. Waalsschen Kräfte gibt (101). Eine Berechnung der Polarisierbarkeit von Li^+ ergibt $\alpha = 0{,}0313 \cdot 10^{-24}$ (103). Diese Moleküle äußern sich spektroskopisch in meist unsymmetrischen Verbreiterungen der stärkeren Atomlinien sowie im Auftreten kurzwelliger, diffuser Trabanten an diesen Linien. Diese Moleküle werden sowohl

in Absorption wie auch in Emission beobachtet (97, 92). Dasselbe gilt auch für die auf dieselben Kräfte zurückgehenden gasförmigen Verbindungen zwischen angeregten Alkaliatomen und normalen Edelgasatomen, welche zu den Alkali-Edelgasbanden Veranlassung geben (98). Die hierbei auf der kurzwelligen Seite der Atomlinie auftretende charakteristische Bande mit Intensitätsfluktuationen wird auf die räumliche Quantelung des Totalimpulses des Alkaliatoms zur Kernverbindung des Alkaliatoms und des Edelgasatoms zurückgeführt (99). Bei hohen Dampfdrucken treten an den Hauptserienlinien von *Na*, *K* und *Rb* in Absorption Begleiter im ungefähren Abstand der Kernschwingungsquanten der Moleküle auf. Es handelt sich hierbei möglicherweise um eine auf Zusammenstöße von angeregten Atomen mit Molekülen beruhende Erscheinung (100).

Literaturverzeichnis.

1) H. E. White, Phys. Rev. (2) **37**, 1416, 1931; **38**, 513, 1931.
2) V. Guillemin jr. und C. Zener, Zeitschr. f. Phys. **61**, 199, 1930.
3) E. A. Hylleraas, Zeitschr. f. Phys. **65**, 209, 1930.
4) E. B. Wilson jr., Journ. chem. Phys. **1**, 210, 1933.
5) A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **78**, 283, 1932.
6) H. E. White, Phys. Rev. (2) **40**, 316, 1932.
7) M. H. Johnson und Chr. Breit, Phys. Rev. **44**, 77, 1933.
8) E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **59**, 680, 1930.
9) S. Sambursky, Zeitschr. f. Phys. **61**, 660, 1930.
10) S. Goudsmith und L. Young, Nature **125**, 146, 1930.
11) B. Edlén und A. Ericson, Nature **125**, 233, 1930.
12) H. G. Gale und J. B. Hoag, Phys. Rev. (2) **37**, 1703, 1931.
13) S. Frisch und A. Ferchmin, Naturwiss. **18**, 886, 1930.
14) I. E. Mack und R. A. Sawyer, Phys. Rev. (2) **35**, 299, 1930.
15) S. Frisch, Verh. Opt. Inst. Leningrad **5**, 1, 1929.
16) J. Söderquist, Zeitschr. f. Phys. **76**, 316, 1932.
17) K. Majumdar, Ind. Journ. Phys. **2**, 345, 1928.
18) B. B. Vance, Phys. Rev. **41**, 480, 1932.
19) E. Ekefors, Zeitschr. f. Phys. **71**, 53, 1930.
20) D. Bocciarelli, Lincei Rend. (6) **15**, 686, 1932.
21) O. Laporte und D. R. Inglis, Phys. Rev. (2) **35**, 1337, 1930.
22) R. Ramb, Ann. d. Phys. (5) **10**, 311, 1931.
23) O. Laporte und G. R. Miller, Phys. Rev. (2) **37**, 1703, 1931.
24) G. R. Miller, O. Laporte und R. A. Sawyer, Phys. Rev. (2) **37**, 219, 1931; **38**, 843, 1931.
25) F. W. Newman, Phil. Mag. (A) **3**, 229, 1927.
26) S. Datta und H. S. Maitra, Zeitschr. f. Phys. **70**, 548, 1931.
27) O. Laporte, G. R. Miller und R. A. Sawyer, Phys. Rev (2) **37**, 845, 1931.
28) O. Laporte, G. R. Miller und R. A. Sawyer, Phys. Rev. (2) **39**, 458, 1932.
29) H. J. J. Braddick und R. W. Ditschburn, Nature **131**, 132, 1933.
30) W. F. Meggers, Bur. Stand. Journ. Res. **10**, 669, 1933.
31) J. Janin, C. R. **195**, 1010, 1932.
32) L. Ricard und J. Janin, Journ. Phys. Rad. (7) **3**, 157, 1932.
33) J. Söderquist, Zeitschr. f. Phys. **76**, 316, 1932.
34) J. Söderquist, Zeitschr. f. Phys. **76**, 291, 1932.
35) W. Meißner und H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **34**, 48, 245, 1933.
36) L. Allegretti, Lincei Rend. **16**, 33, 1932.
37) K. Murakawa, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **20**, 1, 1932.
38) L. Larrick, Phys. Rev. (2) **40**, 1041, 1932.
39) F. Paschen, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. S. 574. Berlin 1930.
40) Y. T. Jao, Zeitschr. f. Phys. **77**, 307, 1932.
41) C. Lanczos, Zeitschr. f. Phys. **65**, 431, 1930; **68**, 204, 1931.
42) H. Kuhn, Zeitschr. f. Phys. **61**, 805, 1930.
43) H. Krefft, Zeitschr. f. Phys. **77**, 752, 1932.
44) H. Bartels, Physik. Zeitschr. **33**, 932, 1932; Zeitschr. f. Phys. **79**, 345, 1932.
45) C. J. Bakker, Proc. Amsterdam **36**, 589, 1933.
46) E. Segrè und G. C. Wick, Proc. Amsterdam **36**, 534, 1933.
47) E. Amaldi und E. Segrè, Nature **132**, 444, 1933.
48) H. Cohn und H. J. Hübner, Physik. Zeitschrift **34**, 278, 1933.
49) H. J. Hübner, Ann. d. Phys. **17**, 781, 1933.
50) B. Trumpy, Zeitschr. f. Phys. **57**, 787, 1929; **61**, 54, 1930; **66**, 720, 1930.
51) B. Trumpy, Zeitschr. f. Phys. **71**, 720, 1931.
52) A. Fillippow, Zeitschr. f. Phys. **69**, 526, 1931; Verh. opt. Inst. Leningrad **8**, 119, 1932.
53) W. K. Prokofiew, Zeitschr. f. Phys. **58**, 255, 1929.
54) B. Trumpy (50, 51).
55) W. Zehden, Naturwiss. **19**, 826, 1931; Zeitschrift f. Phys. **86**, 555, 1933.
56) R. Ladenburg und E. Thiele, Zeitschr. f. Phys. **72**, 697, 1931.
57) E. F. M. v. d. Held und L. S. Ornstein, Zeitschr. f. Phys. **77**, 454, 1932.
58) M. Weingeroff, Zeitschr. f. Phys. **67**, 679, 1931.
59) F. Duschinsky, Zeitschr. f. Phys. **78**, 586, 1932.
60) A. Fillippow und W. Prokofiew, Zeitschr. f. Phys. **56**, 458, 1929.
61) M. Phillips, Phys. Rev. (2) **39**, 552, 905, 1932.
62) R. Minkowski und W. Mühlenbruch, Zeitschr. f. Phys. **63**, 198, 1930.
63) W. Mühlenbruch, Diss. Hamburg 1931, S. 179.
64) Chr. Füchtbauer und H. W. Wolff, Ann. d. Phys. (5) **3**, 359, 1929.
65) F. W. Cooke, Phys. Rev. (2) **38**, 1351, 1931.
66) A. F. Stevenson, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 591, 1930.

67) S. Sambursky, Zeitschr. f. Phys. **76**, 132, 1932.
68) E. Segrè, Nature **126**, 882, 1930.
69) N. G. Whitelair und A. F. Stevenson, Nature **127**, 817, 1931.
70) W. K. Prokofjew, Verh. opt. Inst. Leningrad **8**, 53, 1932.
71) K. Wurm, Naturwiss. **16**, 1028, 1929; Zeitschrift f. Phys. **58**, 562, 1929; **67**, 328, 1931.
72) F. W. Loomis und R. E. Nussbaum, Phys. Rev. (2) **37**, 1712, 1931.
73) J. H. Bartlett jr. und W. H. Furry, Phys. Rev. (2) **38**, 1615, 1931; **37**, 1712, 1931; **40**, 425, 1932.
74) H. Delbrück, Ann. d. Phys. (5) **5**, 36, 1930.
75) H. M. James, Phys. Rev. **43**, 589, 1933.
76) W. H. Furry, Phys. Rev. **43**, 361, 1933.
77) F. W. Loomis, Phys. Rev. (2) **31**, 323, 1928.
78) W. H. Rodebush, Nature **125**, 130, 1930.
79) R. Ladenburg und E. Thiele, Zeitschr. f. Phys. **72**, 697, 1931.
80) R. E. Nussbaum und F. W. Loomis, Phys. Rev. (2) **39**, 179, 1932.
81) W. H. Rodebush, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 2123, 1932.
82) F. W. Loomis und R. E. Nussbaum, Phys. Rev. (2) **40**, 380, 1932.
83) N. Rosen, Phys. Rev. (2) **38**, 255, 1931.
84) E. Hutchinson, Phys. Rev. (2) **36**, 410, 1930.
85) A. McKellar, Phys. Rev. (2) **44**, 155, 1933.
86) Yôchi Uchida, Japan. Journ. Phys. **8**, 25, 1932.
87) L. C. Lewis, Zeitschr. f. Phys. **69**, 786, 1931.
88) F. W. Loomis und R. E. Nussbaum, Phys. Rev. (2) **39**, 89, 179, 1932.
89) F. E. Loomis, Phys. Rev. (2) **39**, 189, 1932.
90) W. O. Crane und A. Christy, Phys. Rev. (2) **36**, 421, 1930.
91) J. M. Walter und S. Barratt, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 257, 1928.
92) R. Rompe, Zeitschr. f. Phys. **74**, 175, 1932.
93) W. Weigel und M. Kulp, Ann. d. Phys. **4**, 971, 1930; vgl. auch W. Weigel, Hdb. d. Exp. Phys., I. Erg.-Bd.
94) F. W. Loomis und M. J. Arion, Phys. Rev. **44**, 126, 1933.
95) W. R. Frederikson und C. R. Stanley, Phys. Rev. **43**, 1043, 1933.
96) E. Fues, Zeitschr. f. Phys. **82**, 536, 1933.
97) H. Kuhn, Zeitschr. f. Phys. **76**, 782, 1932; Naturwiss. **18**, 332, 1930.
98) H. Krefft und R. Rompe, Zeitschr. f. Phys. **73**, 681, 1931.
99) H. Kuhn und O. Oldenburg, Phys. Rev. (2) **41**, 72, 1932.
100) S. Datta und B. H. Chakrovarty, Ind. Journ. Physics **7**, 273, 1932.
101) H. Margenau, Phys. Rev. (2) **37**, 1425, 1931.
102) W. G. Brown, Zeitschr. f. Phys. **82**, 768, 1933.
103) H. R. Hassé, Proc. Cambridge philos. Soc. **26**, 542, 1930.
104) Toyosi Okuda, Sc. Reports Tôhoku Univ. (1) **22**, 9, 1933.
105) E. C. G. Stückelberg und P. M. Morse, Phys. Rev. (2) **35**, 659, 1930.
106) D. S. Hughes und C. Eckart, Phys. Rev. (2) **36**, 694, 1930.
107) G. Breit und F. W. Dörmann, Phys. Rev. (2) **36**, 1262, 1732, 1930.
108) L. S. Ornstein und J. Key, Zeitschr. f. Phys. **85**, 565, 1933.
109) E. Segrè und G. C. Wick, Cim. (N. S.) **10**, 211, 1933.
110) W. G. Brown und P. Pringsheim, Zeitschr. f. Phys. **82**, 584, 1933.
111) M. Ram, Ind. Journ. Phys. **8**, 151, 1933.
112) M. Phillips, Phys. Rev. **44**, 644, 1933.
113) H. Beuttler, Naturwiss. **20**, 673, 1932.
114) C. R. Ford und G. B. Post, Phys. Rev. **40**, 1033, 1932.
115) C. R. Ford, Phys. Rev. (2) **41**, 577, 1933.
116) H. C. Wolfer, Phys. Rev. **43**, 376, 1933.

3. Sammelverhalten von Atomen und Molekülen in der Gasphase.

a) Fluoreszenz.

Die Untersuchung der Breite der D-Linien in Absorption lieferte einen Wert, der etwa 10mal den aus der Strahlungsdämpfung sich ergebenden übertrifft (1); die Untersuchung der Verbreiterung der D-Linien durch Stöße mit Fremdgasatomen zeigte, daß die Stoßverbreiterung eine Dispersionsverteilung besitzt. Als Wirkungsradien für verbreiternde Stöße mit angeregten $Na(2^2P)$-Atomen ergaben sich $7 \cdot 10^{-8}$ für He, $2 \cdot 10^{-7}$ für H_2, 10^{-6} für normale Na-Atome (2). Eine Untersuchung der Verschiebung und Verbreiterung der D-Linien bei Anwesenheit von Fremdgasen ergab für N_2 eine Verschiebung des Maximums um 40,144 cm^{-1}/Atm. und eine unsymmetrische Linienform; die Halbwertbreite ergab sich zu 0,36 cm^{-1}/Atm.; beide D-Linien werden in der gleichen Weise beeinflußt. Der Wirkungsradius für $Na^* - N_2$ wird zu 9—10 Å angegeben (16). Eine Untersuchung des Einflusses von Fremdgasen bis zu Drucken von 17 Atm. ergab generell für Ar und N_2 eine Rotverschiebung der D-Linien, für H_2 eine Violettverschiebung. Es wird eine Tabelle der Verschiebungen angegeben (17).

Eine Untersuchung der auslöschenden Wirkung von He auf die D-Linien ergab, daß He zwar „optisch wirksam" ist, d. h. die Linien verbreitert, aber praktisch bis zu hohen Drucken (760 mm) keine Auslöschung ergibt (3, 4). Eine Untersuchung über die Auslöschung der D-Fluoreszenz durch N_2 gibt (5). Die Auslöschung der D-Fluoreszenz durch J geht mit einem Wirkungsquerschnitt von $1{,}5 \cdot 10^{-14}$ vor sich (12). Eine theoretische Untersuchung über die Auslöschung der D-Linien geben (13). In Hg-Dampf bei Zusatz von NaJ wurde D-Fluoreszenz bei Anregung des Hg durch Einstrahlung erhalten. Diese soll durch die Reaktion:

$$Hg^*(3P_0) + NaJ = HgJ + Na^*(2P),$$

wobei das NaJ durch Stoß oder Austauschreaktion zerlegt wird (14). Dagegen wird geltend gemacht, daß diese Reaktion aus energetischen Gründen das gleichzeitig beobachtete Auftreten

der *Na*-Linie 3303 nicht erklären kann. Als Erklärung wird angegeben, daß *Na*-Salzdämpfe immer reines *Na* enthalten, so daß $Na + Hg^* = Na^* + Hg$ vorkommen kann (15).

Bei *Na*-Drucken, die einer Temperatur von 500° C entsprechen, wurde eine kontinuierliche Bande an den *D*-Linien beobachtet (6).

Es wurde festgestellt, daß das Kontinuum zu beiden Seiten der *D*-Linien bei einem *Na*-Druck von 2 mm nach kurzen Wellen hin bis etwa 4550 Å sich erstreckt (7). Eine Anregung in einer heizbaren Hohlkathode, bei der die Temperatur unabhängig vom Druck des *Na* variiert werden konnte, zeigte, daß dieses Kontinuum temperaturbeständig ist, mithin also nicht auf Quasimoleküle zurückgeht. Es wird angenommen, daß es durch Beeinflussung der angeregten $2P$-*Na*-Atome durch andere *Na*-Atome bei Stößen hervorgerufen wird, entsprechend den von (8) und (9) entwickelten Vorstellungen (10). Eine Absorption in der Umgebung der *D*-Linien macht sich durch das Auftreten einer Volumenfluoreszenz bei Drucken über 10^{-4} mm *Hg* (200° C) und Anregung durch stark verbreiterte *D*-Linien bemerkbar (5). Bei Anwesenheit von nicht auslöschendem Fremdgas, wie *He*, konnte eine Dissoziation von im $^1\Pi$-Zustand (grüne Banden) angeregten Molekülen beobachtet werden. Die Dissoziation erfolgt in ein unangeregtes und ein im $2P$-Zustand befindliches Atom. Es wird eine *D*-Linien-Emission, bei Fluoreszenzanregung der Banden mit grünblauem Licht, beobachtet (11).

Es wurde die Verbreiterung der *Cs*-Hauptserienlinien a) 8521,1, b) 4555,3, c) 3876,15 Å durch *Ne* und N_2 untersucht bei Drucken von 4000, 4200, 4700 mm *Hg*. Die Verbreiterung erfolgt in allen Fällen unsymmetrisch, und zwar die von a) und b) nach Rot, die von c) nach Violett (18). Weitere Untersuchungen im *Cs*-Druckintervall von 125–180° C mit *He*, *Ne*, *Ar*, N_2 von 4–$5^1/_2$ Atm. (19).

b) Verhalten bewegter Teilchen.

Die Untersuchung des Wirkungsquerschnittes der Alkalimetalle für langsame Elektronen liefert Anstieg bei kleinen Werten der Elektronengeschwindigkeit, der bis zum etwa 1000fachen des gaskinetischen Querschnittes geht und in der Nähe der Resonanzlinie ein niedriges Maximum aufweist (20, 21). Eine theoretische Untersuchung über die Elektronenstreuung in *K* geben (34). Die Anregungsfunktion der *D*-Linien durch Elektronenstoß hat ein steiles Maximum zwischen 4 und 6 V und einen allmählichen Abfall nach großen Elektronengeschwindigkeiten hin. Das Maximum wird auf Nachfüllung aus höheren Termen zurückgeführt. Bei den höheren Gliedern der Hauptserie wird das Maximum der Anregungsfunktion schmäler. Die Breite der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen wird dabei zu 0,3–0,4 V angegeben (22). Eine Kritik der üblichen Methoden der Bestimmung der Anregungsfunktion ergab diskrete, scharfe Maxima, entsprechend der direkten Anregung und Anregung durch Nachfüllung aus höheren Termen (29). Aus Messungen der absoluten Ausbeute von Gasentladungen wird der Wirkungsquerschnitt für die Anregung der *D*-Linien durch Elektronen mit Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung einer Temperatur von 15500° abs (2 V) zu $\sim 2 \cdot 10^{-15}$ angegeben (23); für die *Cs*-Resonanzlinien und 1 V-Elektronentemperatur: $5{,}4 \cdot 10^{-15}$ cm² (24).

Nach der Methode der gekreuzten Atom- und Elektronenstrahlen wurde die Ionisierungsfunktion von *Na* und *K* bestimmt. Der Verlauf ist ähnlich der Anregungsfunktion. Die Ausbeute für monochromatische Elektronen betrug für *Na* maximal 60 Proz. aller gaskinetischen Stöße (30). Die Bestimmung der Ionisation von *K* durch langsame Elektronen nach der Methode des Gegenfeldes ergab drei Maxima, bei 40, 81, 122 V, wobei die optimal beobachtete Ausbeute etwa 20mal größer war als in *Ar* derselben Dichte (31). Ein Ultra-Ionisierungspotential des *K* wurde 1 V über der Ionisierungsspannung beobachtet (32). Massenspektrographische Beobachtungen ergaben, daß bei Ionisation von *K* durch Licht nur K^+ auftritt, bei Ionisation durch Elektronenstoß: K^+, K^-, K_2^+, K_3^+ ..., bei Ionisation durch K^+ nur K_2^+ (33).

Es wurde eine Ionisation des *Cs*-Dampfes beobachtet bei monochromatischer Einstrahlung einer Wellenlänge zwischen den Seriengliedern. Dieser Effekt wird erklärt als Ionisation von Molekülen (35). Bei Absorption einer Hauptserienlinie kann eine Ionisation eintreten durch Bildung eines ionisierten Cs_2-Moleküls aus einem angeregten und einem unangeregten *Cs*-Atom (35, 36). Der Einfluß von Fremdgasen auf diesen Vorgang ist ebenfalls untersucht worden und besteht bei H_2 und N_2 in einer Schwächung der Ionisation, verursacht durch Auslöschung angeregter Atome (37).

Nach der Methode der gekreuzten Atomstrahlen wurde der streuende Querschnitt von *Hg* für *Na* und *K* bestimmt. Die Ergebnisse werden auf Grund der theoretischen Überlegungen von Massey und Mohr diskutiert (25).

Die Beweglichkeit der Alkalimetallionen in Edelgasen nimmt im allgemeinen mit wachsender Ionenmasse ab (26). Auf Grund von Untersuchung der Beweglichkeit von Li^+ in *Ar*, *K*, *Xe*, N_2, H_2 wurde für die Beweglichkeit in *Ar*, *K*, *Xe* eine Formel aufgestellt. Bei Anwesenheit

polarer Moleküle bilden sich größere Molekülkomplexe um das Ion, welche an einer kleineren Beweglichkeit kenntlich sind (27). Die Untersuchung der Beweglichkeit von Na^+ in H_2 und N_2 ergab, daß die Beweglichkeit b mit der Zeit abnimmt, z. B. in H_2 b zunächst 17,5 m/sec pro V/cm, dann 13,5 und 8,5 beträgt. Der maximale Wert wird dem Na^+ zugeschrieben, die beiden kleineren auf Bildung von komplexen Ionen zurückgeführt (28). Die Beweglichkeit von Cs^+ in H_2 und N_2 ist für 3—600 V untersucht worden (49).

Die Ionisation von Gasen und Dämpfen durch Alkaliionen ist Gegenstand vieler Untersuchungen geworden: in H_2 ergab sich eine scharf einsetzende Ionisation für Li^+ oberhalb 80 V, $Na^+ > 160$ V, $K^+ \geq 260$ V (38). Die gleiche Form der Ionisierungsfunktion wurde bei der Ionisierung von Edelgasen beobachtet. Es stellte sich hierbei heraus, daß die beste Ausbeute der Ionisierung erzielt wurde, wenn Edelgasatom und Alkalimetallion gleiche Elektronenzahl hatten, also Li^+ in He, Na^+ in Ne, K^+ in Ar, dabei wurde z. B. für K^+ von 500 V in Ar bei 1 mm Druck auf 1 cm Weg des Ions 3 Ar^+ gebildet (39, 40, 41, 42). Eine theoretische Untersuchung des Stoßprozesses zwischen Edelgasatom und Alkalijon bestätigt die Beobachtung (43). Einen weiteren Wert für die Ausbeute von K^+ in Ar bestimmte (44): 1000 V K^+ in Ar (1 mm Hg) liefert 2 Ar^+ auf 1 cm Weg. Die Ionisierungsspannung des Ar durch K^+ ergab sich zu $\sim$ 75 V.

Bei Untersuchungen der Beweglichkeit von K^+ in Hg wurde oberhalb 250 V-Geschwindigkeit von K^+ eine Ionisation des Hg gefunden (45).

Die Lichtanregung von Edelgasatomen durch Alkalimetallionen erfolgt ähnlich wie die Ionisation mit einer „Resonanz" hinsichtlich der Elektronenzahl der Stoßpartner, und bei etwa 50 Proz. kleineren Spannungen als die Ionisation, z. B. wird bei Li^+ in Ne Lichtanregung oberhalb 160 V beobachtet, Ionisation oberhalb 307 V (46, 47).

Die Lichtanregung von Hg durch Na^+ erfolgt oberhalb 35 V (theoretisch zu erwarten: 5,4 V), der Wirkungsquerschnitt dieser Anregung beträgt etwa 10^{-5} des gaskinetischen Stoßquerschnittes (48).

Unter besonderen Versuchsbedingungen verhalten sich Na-Atomstrahlen im elektrischen oder magnetischen Feld wie Elektronenstrahlen (50). Bei Beschießung einer Pt-, Cu-, M-Fläche mit Alkaliionen wurde ein schichtförmiges Leuchten am Metall beobachtet. Es wird das Linienspektrum des Alkalimetallatoms beobachtet (75).

c) Gasentladung.

In einer Entladung in Na bei kleinen Drucken beträgt der Spannungsabfall im Bogenansatz 5 V (51); bei anderen Betriebsbedingungen wurden 6,2 V gefunden, so daß eine Abhängigkeit dieser Größe von Stromdichte und Dampfdruck anzunehmen ist (52). Die positive Säule bzw. das Plasma von Alkalimetalldämpfen mit oder ohne Edelgaszusatz zeichnet sich durch niedrige Gradienten aus (53, 54). Die Untersuchung der Energiebilanz einer Na-Säule mit und ohne Edelgaszusatz ergab, daß für Stromdichten unter 1 Amp/cm² und Edelgasdrucke unter 15 mm die gesamte der Entladung zugeführte Energie sich auf die Ausstrahlung der Na-Atome und auf die Verluste bei Rekombination von Elektronen und Na-Ionen an den Wänden verteilt (55). Bei kleinen Stromdichten wird fast die ganze — bis zu 95 Proz. — der Entladung zugeführte Energie in den D-Linien ausgestrahlt (54, 56). Mit wachsender Stromdichte nehmen die Ausstrahlung höherer Linien und die Rekombinationsverluste zu (57).

Es wurden bei einer Elektronentemperatur von 2,2 V in einem Na-Edelgasplasma gefunden: auf 100 normale Atome 12 angeregte, 210 bis 500 ionisierte [$J = 4{,}5$ Amp; Ne 1,2 mm, Gefäßabmessungen 100×60 mm] (73).

Eine theoretische Behandlung der Leuchtdichte eines Na-Edelgasplasmas in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Na und von der Stromdichte gibt (58); desgleichen den Gang des Intensitätsverhältnisses $D_1 : D_2$ mit diesen beiden Parametern (59, 70). Dieses geht mit wachsender Temperatur (Dampfdruck) von etwa 2 auf 0,9 herunter und steigt dann bis auf 1,4 (300° C). Die Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes wurde für die D-Linien nachgewiesen; für die ultraroten Linien ist es bei höheren Stromdichten wahrscheinlich (73). Der Einfluß des Edelgases auf die elektrischen Eigenschaften (Gradient) des Na-Edelgasplasmas sowie auf die Lichtemission ist von (71, 72) untersucht worden. Bei höheren Na-Drucken ($> \frac{1}{100}$ mm) verschwindet der Einfluß des Edelgases.

In einem Cs-Plasma wurden Gradienten und Elektronentemperaturen gemessen. Die Untersuchung der Energiebilanz ergab ein dem Na analoges Verhalten (60, 61). Es wurde die Ausbeute der Stöße erster und zweiter Art bestimmt (62). Aus der Abhängigkeit der Beweglichkeit der Elektronen von Druck und Stromdichte wurde geschlossen, daß der Wirkungsquerschnitt der Cs-Ionen (Cs^+) etwa 100mal größer ist als der von normalen Atomen (63). Am Cs-Plasma ist bei hohen Drucken (50 mm) eine positive J, V-Charakteristik beobachtet worden (57).

Die Leitfähigkeit einer Alkaliflamme ist nach der Sahaschen Theorie berechnet worden; das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Erfahrung (74).

Von den spektroskopischen Eigenschaften des Alkaliplasmas ist die bemerkenswerteste das starke Auftreten des Grenzkontinuums in Emission mit den bekannten Begleiterscheinungen [s. Präionisation] (53, 64). Bei *Cs*-Edelgasgemischen wird bei kleiner Strom- und Dampfdichte ein starkes Hervortreten der Funkenlinien beobachtet, was auf Anregung des *Cs* II durch Energieübertragung von den angeregten Edelgasatomen zurückgeführt wird. Am stärksten ausgeprägt ist diese Erscheinung bei *He*; dabei werden Cs^+-Linien, die um mehr als 0,18 V energetisch von *He*-Linien abweichen, nicht mehr angeregt (65). Bei einer Ringentladung in *K* von 300° C wurde ein stark ausgeprägtes *K*-II-Spektrum, hingegen keine Rekombination beobachtet (66).

Bei extrem hohen Stromdichten, wie sie beim Zerstäuben von Drähten durch Kondensatorentladungen erhalten werden, wurden bei *Li* intensive Kontinua (67) sowie die verbotenen $1S - mD$-Kombinationen bis zu 5 *D* gefunden; die Wellenlänge der Linien weisen Rot- und Violettverschiebungen auf (68).

Eine Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten von den Betriebsbedingungen, zurückgehend wohl auf den Einfluß des Ionenfeldes, konnte nicht beobachtet werden (69).

Literaturverzeichnis.

1) S. A. Korff, Phys. Rev. (2) **38**, 477, 1931.
2) S. A. Korff, Astrophys. Journ. **76**, 124, 1932.
3) L. v. Hámos, Zeitschr. f. Phys. **74**, 379, 1932.
4) F. Duschinsky, Zeitschr. f. Phys. **78**, 586, 1932.
5) A. Jablonski und P. Pringsheim, Zeitschr. f. Phys. **70**, 593, 1931; **73**, 281, 1931.
6) K. Wurm, Zeitschr. f. Phys. **79**, 736, 1932.
7) H. Hamada, Nature **130**, 811, 1932.
8) A. Jablonski, Zeitschr. f. Phys. **70**, 723, 1931.
9) V. Weißkopf, Zeitschr. f. Phys. **75**, 287, 1932; **77**, 398, 1932.
10) H. Hamada, Phil. Mag. (7) **15**, 574, 1933.
11) A. Jablonski, P. Pringsheim und R. Rompe, Zeitschr. f. Phys. **77**, 26, 1932.
12) A. Terenin und N. Prileshajeva, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **13**, 72, 1931.
13) B. Kisilbasch, V. Kondratjew und A. Leipunsky, Sowj. Phys. **2**, 201, 1932.
14) H. Beuttler und F. Eisenschimmel, Zeitschrift f. Elektrochemie **37**, 582, 1931.
15) A. Terenin und H. Neujmn, Sowj. Phys. **2**, 434, 1932.
16) H. Margenau und W. W. Watson, Phys. Rev. **43**, 1053, 1933.
17) H. Margenau und W. W. Watson, Phys. Rev. **44**, 84, 1933.
18) Chr. Füchtbauer und F. Gössler, Naturwiss. **21**, 315, 1933.
19) Chr. Füchtbauer und F. Gössler, Naturwiss. **21**, 675, 1933; Zeitschr. f. Phys. **87**, 89, 1933.
20) R. B. Brode, Phys. Rev. (2) **34**, 673, 1929.
21) H. Ramsauer, Jahrb. Forschungsinst. A.E.G. II, 227, 1930.
22) G. Haft, Physik. Zeitschr. **34**, 287, 1933; Zeitschr. f. Phys. **82**, 73, 1933.
23) R. Rompe, Techn.-Wiss. Abh. a. d. Osram-Konzern **3**, 44, 1934.
24) F. L. Mohler, Phys. Rev. (2) **40**, 122, 1042, 1932; Bur. Stand. Res. Journ. **9**, 24, 493, 1932.
25) L. F. Brodway, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 634, 1933.
26) A. M. Tyndall und C. F. Powell, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 145, 1932.
27) C. F. Powell und L. Brata, Proc. Roy. Soc. London (A) **138**, 117, 1932.
28) L. L. Loeb, Phys. Rev. (2) **36**, 152, 760, 1930; **41**, 261, 1932.
29) W. G. Michels, Phys. Rev. (2) **38**, 712, 1931.
30) H. Funk, Ann. d. Phys. (5) **4**, 149, 1930.
31) I. Kunz und A. Hummel, Phys. Rev. (2) **35**, 123, 1930.
32) A. L. Hughes und C. M. van Atta, Phys. Rev. **36**, 214, 1930.
33) R. Ditshburn und W. Arnott, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 516, 1929.
34) E. C. Bullard und H. S. W. Massey, Proc. Cambridge philos. Soc. **26**, 556, 1930.
35) C. Boeckner und F. L. Mohler, Bur. Stand. Res. Journ. **2**, 489, 1929.
36) K. Freudenberg, Zeitschr. f. Phys. **67**, 417, 1931.
37) F. L. Mohler und C. Boeckner, Phys. Rev. (2) **35**, 664, 1930.
38) A. Leipunsky und A. Schechter, Zeitschr. f. Phys. **59**, 859, 1930.
39) O. Beck und I. C. Mouzon, Phys. Rev. (2) **38**, 967, 1931; O. Beck, Ann. d. Phys. (5) **11**, 737, 1931.
40) O. Beck, Naturwiss. **18**, 719, 1930; Ann. d. Phys. (5) **6**, 1001, 1930.
41) R. M. Sutton und I. C. Mouzon, Phys. Rev. **33**, 364, 1929; **35**, 694, 1931; **37**, 229, 379, 1931.
42) I. C. Mouzon, Phys. Rev. (2) **41**, 605, 1932.
43) W. Weizel und O. Beck, Zeitschr. f. Phys. **76**, 250, 1932.
44) M. Nordmeyer, Ann. d. Phys. (5) **16**, 706, 1933.
45) C. Frische, Phys. Rev. **40**, 1050, 1932.
46) R. E. Holzer, Phys. Rev. **43**, 1053, 1933.
47) A. J. Dempster und R. E. Holzer, Phys. Rev. **43**, 365, 1933.
48) B. Kirschstein, Zeitschr. f. Phys. **60**, 184, 1930.
49) I. S. Thompson, Phys. Rev. (2) **35**, 123, 1196, 1930.
50) Henriot, O. Goche und F. Dony-Hénault, Journ. Phys. Rad. (7) **2**, 1, 1931.
51) F. W. Newman, Phil. Mag. **14**, 718, 1932; **15**, 601, 1933.
52) C. K. Sundarachar, Current-Science 1, 313, 1933.
53) H. Krefft, Physik. Zeitschr. **32**, 948, 1931; Zeitschr. f. Phys. **77**, 752, 1932.
54) M. Pirani, Zeitschr. techn. Phys. **11**, 482, 1930; E.T.Z. **53**, 1001, 1932.
55) M. J. Druyvesteyn, Physik. Zeitschr. **33**, 822, 1932.
56) H. Krefft, M. Pirani und R. Rompe, Techn.-Wiss. Abh. a. d. Osram-Konzern **2**, 24, 1931.
57) H. Krefft, M. Reger und R. Rompe, Zeitschrift f. techn. Phys. **14**, 242, 1932.
58) W. de Groot, Physica **12**, 289, 1932.
59) W. de Groot, Physica **13**, 1, 1933.
60) F. L. Mohler und C. Boeckner, Bur. Stand. Res. Journ. **2**, 489, 1929.

61) F. L. Mohler, Phys. Rev. (2) **40**, 122 u. 1042, 1932; Bur. Stand. Res. Journ. **9**, 25, 1932.
62) F. L. Mohler, Bur. Stand. Res. Journ. **9**, 493, 1932.
63) C. Boeckner und F. L. Mohler, Bur. Stand. Res. Journ. **10**, 357, 1933.
64) F. L. Mohler, Bur. Stand. Journ. Res. **10**, 771, 1933.
65) C. Boeckner, Bur. Stand. Journ. Res. **5**, 13, 1930.
66) B. Arakatai und Y. Uemara, Mem. Taihoku Univ. **5**, 159, 1932.
67) L. Eckstein und J. M. Freeman, Zeitschr. f. Phys. **64**, 547, 1930.
68) I. Anderson, Astrophys. Journ. **51**, 37, 1930.
69) C. J. Cristensen und G. K. Rollefson, Phys. Rev. (2) **34**, 1157, 1929.
70) W. de Groot, Physica **1**, 28, 1933.
71) T. Harada, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **15**, 371, 1933.
72) M. J. Druyvesteyn und N. Wärmoltz, Phil. Mag. **17**, 1, 1934.
73) M. J. Druyvesteyn, Physica **1**, 14, 1933.
74) H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 1, 1928.
75) H. Mayer, Phil. Mag. (7) **16**, 594, 1933.

4. Eigenschaften disperser Zustände.

a) Kolloidchemische Eigenschaften.

In Anbetracht der Unmöglichkeit, kolloide Lösungen der Alkalimetalle in Wasser als dispergierender Phase herzustellen, wurden (1) organische Lösungsmittel, wie Äther, Xylol, Hexan und Benzol gewählt und mit ihnen nach der Molekularstrahlmethode (Kondensation zweier Molekularstrahlen auf einer unter die kritische Temperatur abgekühlten Oberfläche) hergestellte hochdisperse Systeme der Alkalimetalle auf Größe des kolloiden Anteils, dessen Stabilität, Ladung, Farbe, Teilchengröße und Leitfähigkeit untersucht. Diese Organosole zeigen besonders große Unterschiede in der Stabilität. Allerdings sind die Ergebnisse allgemein noch nicht als endgültig zu betrachten. Ferner wurden Organosole von *Na*, *K*, *Cs* in Äther, Propyl- und Äthylamin auf ihre kataphoretischen Eigenschaften im Vakuum untersucht (2).

Ein technisches Verfahren (3) zur Herstellung hochdispersen *Na* benutzt Kautschuk oder kautschukartige Massen als Dispergierungsmittel, die in mastizierte Form gebracht und fein verteilt werden. Nach einem neueren Verfahren (4) werden zunächst Aërosole durch Kondensation der übersättigten Metalldämpfe in den Dämpfen organischer Lösungsmittel hergestellt und die Aërosole kondensiert. Die Einführung des Metalldampfes in den Dampf des Lösungsmittels erfolgt dabei aus einem im Innern des Dampfraumes angebrachten, durch Widerstandsheizung oder mittels Wirbelströmen erwärmten Ofenraum. Auf diese Weise hergestellte Kolloide von Natrium in Xylol oder Butiaden mit 0,3 Proz. kolloidem Anteil enthalten nur geringe Mengen grober Teilchen und halten sich unverändert mehrere Wochen. Noch höher disperse Zustände treten beim Eindiffundierenlassen von *Na* in Steinsalz auf; die spektralphotometrische Verfolgung des Entfärbungsvorganges bei möglichst tiefer Temperatur gibt über die dabei auftretenden Veränderungen weitgehend Aufschluß (5). Die auftretende seitliche Ausstrahlung läßt sich auf die Fluoreszenz der gitterfremden, im Grundmaterial eingebetteten *Na*-Kriställchen zurückführen (6). Eine der natürlichen entsprechende Blaufärbung kann künstlich mittels Funkendurchschlags (7) oder Elektrolyse (8) erreicht werden, sie tritt im ersteren Falle längs des Funkenkanals auf und besteht in einzelnen aneinandergereihten Wölkchen verschiedenen Ausmaßes und verschiedener Farbtiefe. Die Diffusion von von außen herangebrachtem *Na* in Steinsalz verläuft (9) bezüglich ihrer Abhängigkeit von Zeit und Temperatur stark verschieden je nach individueller Beschaffenheit, vor allem nach Wärmevergangenheit der Kristalle; die gewöhnlichen Diffusionsgesetze gelten nur bei unvorbehandelten Kristallen natürlicher Herkunft und für verhältnismäßig kurze Diffusionszeiten von 20–30 Minuten. Im übrigen wird die Diffusion durch Einwirkung von Verunreinigungen verlangsamt. Läßt man *Na*-Dampf eindiffundieren (10), so erhält man lediglich Gelbfärbungen, deren Absorptionskurve sich durch Einstrahlung blauen Lichtes der Absorptionsbande ändert, was als lichtelektrischer Vorgang aufzufassen ist. Die Gesamtheit der Befunde läßt sich am besten so deuten, daß durch die blaue Bestrahlung die Anzahl der *Na*-Atome zugunsten irgendwelcher größerer Komplexe im Kristall, vielleicht von Amikronen, abnimmt.

Die Diffusion von *Li* und *K* in Steinsalz führt (9, 10) lediglich zu einer Abscheidung von *Na*, an dessen Stelle die erwähnten Alkalimetalle treten. Dagegen läßt sich *K* unmittelbar in *KCl* einführen.

b) Rein optische Eigenschaften.

Durch Aufsublimieren auf Glasplatten lassen sich bei ausreichender Fernhaltung von Gasresten durchsichtige bis durchscheinende Schichten sämtlicher Alkalimetalle herstellen (11). Ähnliche Schichten sind auch allgemein stark ultraviolett durchlässig (12), und zwar bewegt sich die langwellige Grenze beginnender Durchlässigkeit mit abnehmender Ordnungszahl nach kürzeren Wellenlängen: *Cs* 4400, *Rb* 3600, *K* 3150, *Na* 2100, *Li* 2050 Å; Durchlässigkeit ist noch bei der kürzesten der untersuchten Wellenlängen von 1860 Å vorhanden. Die hierbei auftretenden optischen Eigenschaften können an Hand einer quantentheoretischen Behandlung der Dispersion erklärt werden (80).

c) Photoelektrische Eigenschaften.

Cs und *K* als die typischsten Vertreter der Alkalimetalle für diese Gruppe von Erscheinungen sind am eingehendsten untersucht worden, insbesondere auf Einfluß der Unterlage, der Oberflächenbehandlung und der Struktur der Schicht. Zunächst sei erwähnt, daß die lichtelektrische Quantenausbeute für auffallendes monochromatisches Licht der Wellenlänge 4920 Å bei *Cs* zu 10,3 Proz., bei *K* zu 25,7 Proz. für 4360 Å bestimmt worden ist (13). Der Marx-Effekt, die Erniedrigung des photoelektrischen Grenzpotentials bei additiver Zustrahlung langwelligen Lichtes, schon früher an *K* und *Cs* gefunden, tritt auch bei *Na* auf (14), so daß die versuchte Zurückführung der Erscheinung auf eine besondere Lichtempfindlichkeit von *K*-bedeckten Anoden nicht angängig erscheint. Die Frage nach seiner Existenz erscheint endgültig bejaht durch die quantitative Bestätigung an *K*, *Rb*, *Cs* (15). Der Einfluß der Struktur auf den selektiven Photoeffekt äußert sich in der Abhängigkeit des maximalen Schwellenwertes von der Schichtdicke (16). Während an *Na* anormale, schwer deutbare Effekte beobachtet werden, liegen Schwellenwert, Maximum der totalen Emission und obere Grenze der Anzahl Molekularlagen, bei denen sich die photoelektrischen Eigenschaften nicht mehr ändern, für *K*, *Rb*, *Cs* bei vernünftigen Werten, über die die Tabelle Aufschluß gibt. Die Schichten sind dabei nach der Methode der Molekularstrahlen unter Kühlung der Unterlage mit flüssiger Luft hergestellt.

Metall	Maximaler Schwellenwert		Maximale Totalemission	Unveränderlichkeit der Photoeigenschaft	
	Wellenlänge in Å	bei Moleküllagen	bei Moleküllagen	bei Moleküllagen	mit Schwellenwert in Å
K	5800	3	12,4	19	5500
Rb	6200	1,5	5	12	5900
Cs	6600	1,5	5,4	10	6300

Die Wirkung der Unterlage ist ursprünglich an Schichten aus *Ag* oder *Mg* beobachtet worden, auf die das Metall aufgedampft ist. Daß dabei tatsächlich nicht unbedingt die später stets angewandte Oxydzwischenschicht mit im Spiele zu sein braucht, zeigt die Tatsache (17), daß ein bei 3430 Å liegendes selektives Maximum von $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ Coul/cal für eine unsichtbare *K*-Haut auf einem *Ag*-Spiegel bei stärkerer als monoatomarer Bedeckung auch dann auftritt, wenn der Spiegel völlig frei von adsorbierten Gasresten durch Hochvakuumverdampfung hergestellt ist. Bei schwächerer als monoatomarer Bedeckung zeigt die im allgemeinen normal ansteigende Empfindlichkeitskurve der Oberfläche einen Sattel an der gleichen Stelle, an der die Reflexionskurve des *Ag* ein Minimum hat, was als weiterer Beweis dafür anzusehen ist, daß die Auslösung der Photoelektronen bei dieser Bedeckung im Trägermetall erfolgt und die Alkalimetallbedeckung in diesem Fall in der Hauptsache nur die Austrittsarbeit erniedrigt, eine Auffassung, der eine andere (Erniedrigung der Austrittsarbeit des Alkalimetalles durch eine Art katalytischer Wirkung des Trägermetalls) für *Cs* auf *W* ungefähr gleichzeitig geäußerte (18) diametral gegenübersteht. Weitere Untersuchungen (19) befassen sich mit dem Einfluß der Temperatur der Schicht auf die Photoemission sowie auf die Wirkung von Alkalimetallionen auf den Photoeffekt von Wolfram (86); die bei letzterem beobachteten Erscheinungen deuten auf eine schnelle Auflösung der auftreffenden Ionen in der Wolframoberfläche oberhalb 500° C hin. Als günstige Schichtfolge für Silber-Sauerstoff-Alkalizellen hat sich die Reihenfolge *Me–Ag–Me_2O–Ag* erwiesen (20). Eine Aufstellung der Empfindlichkeitsmaxima, von denen gewöhnlich zwei vorhanden sind, und der photoelektrischen Ausbeute zeigt die Tabelle:

Metall	1. Maximum in Å	2. Maximum in Å	Photoelektrische Ausbeute $\mu A/L$ m
K	3300–3700	~ 5000	29
Rb	3300–3700	5500	10–15
Cs	3300–3700	7000–8000	40–50

Auffallend ist die Übereinstimmung des 1. Maximums, das offenbar im wesentlichen durch das Trägermetall der Unterlage bestimmt ist. Da die Alkalimetallschicht wahrscheinlich durch Diffusion durch die oberste sehr dünne Silberschicht, nämlich erst bei einer Wärmebehandlung, an die Oberfläche gelangt, ist für derartige Kathoden die Bezeichnung „Diffusionskathoden" von anderer Seite (21) vorgeschlagen worden; danach erhält man auch noch stärkere Empfindlichkeiten, wenn man eine dünne Zwischenschicht eines anderen Schwermetalls, besonders Nickel, Wolfram oder Tantal aufstäubt.

Die Untersuchung des prinzipiellen Einflusses der Oxydzwischenlage hat sich daher wieder der gewöhnlichen Schichtfolge *Me–Me_2O–Ag* zugewandt. Interessant ist die Verfolgung der zeitlichen Änderung der spektralen Kurve bei *Cs*-Kathoden derartiger Zusammensetzung (22) unter 0,1 mm *Hg* Argon, die infolge

unzureichender Formierung noch einen Rückstand an freiem *Cs* enthalten und daher instabil sind. Die dabei im einzelnen beobachteten Erscheinungen stimmen gut mit von anderer Seite beschriebenen (23) überein. In Abhängigkeit von der Wellenlänge des eintretenden Lichtes ergeben sich (24) zwei Maxima der Ausbeute, von denen das kürzerwellige unabhängig von der Art des Alkalimetalles bei ~ 4100 Å liegt; die langwelligen laufen im Sinne steigenden Atomgewichtes mit den Mittelwerten 5000, 6500, 7600 Å für *K*, *Rb*, *Cs*, während an *Na* kein langwelligeres zu finden ist, möglicherweise weil es zu nahe dem kurzwelligen liegt. Auch diese Messungen entsprechen qualitativ den vorher erwähnten (20) an den komplizierteren Schichten.

Die chemische Oberflächenbehandlung der Schicht ist besonders für *K* vorgeschlagen worden, z. B. mittels SeO_2 und *P* (25), eingehend untersucht wurde der Einfluß von *NO* (26) und von H_2 (27). Stickoxyd wirkt zunächst ungünstig und erniedrigt die maximale spektrale Empfindlichkeit auf den 15. Teil, wobei ein selektives Maximum bei 3340 Å angedeutet ist, während es an freier Oberfläche bei 4070 Å liegt; läßt man die mit *NO* beladene Schicht aber 24 Stunden im Hochvakuum, so wird die Ultraviolettempfindlichkeit außerordentlich gesteigert mit einem Maximum bei 3650 Å, während die langwellige Grenze ins ultrarote Gebiet abwandert. — Pumpt man eingelassenen Wasserstoff von einer auf einer gut entgasten Platinfolie niedergeschlagenen *K*-Schicht ab, so findet man sowohl nach 15 Minuten Einwirkung als auch nach 24 Stunden eine wahrscheinlich auf einer Übersättigung mit Wasserstoff beruhende starke Abnahme der Empfindlichkeit; die bei abermaligem Aufdampfen von *K* beobachtbaren Erscheinungen deuten darauf hin, daß eine Art Sensibilisierung der *K*-Schicht durch molekularen H_2 stattfindet. Von anderen Seiten (28) ausgeführte Untersuchungen zeigen aber, daß vielleicht doch Schichtbildungen im Sinne von *H–K–H–K* eine Rolle spielen und daß diese Schichten wesentlich aktiver sind als reine *K*-Oberflächen. Weiteren Einblick in die diesen Erscheinungen zugrunde liegenden Vorgänge geben Bestimmungen der wirksamen Menge *S* und O_2 bei *K* und auch bei *Na* (29). Die Übertragung der hierbei gewonnenen Anschauungen auf die bekannte (30) Belegung mit anderen Dielektrizis liegt auf der Hand. Die übrigens auch bei allen anderen Alkalimetallen vorhandene Erhöhung der Empfindlichkeit ist besonders merkbar im roten und ultraroten Spektralgebiet und führt für *Na* z. B. zu einer Empfindlichkeit von 7 μA/Lm. Bei *Cs* soll die Empfindlichkeitssteigerung durch O_2 auf der Bildung von Suboxyden beruhen (31), die eine optimale Unterlage für die *Cs*-Schicht bilden.

Die Struktur zusammenhängender kompakter Schichten ergibt (37a) nach Untersuchungen mittels Elektronenstrahlen das Erhaltenbleiben der elektrischen Interferenzen bei Übergang von Zimmertemperatur auf — 170° C, für den Photoeffekt wird in Übereinstimmung mit früheren Messungen von anderer Seite (37b) eine reversible Temperaturabhängigkeit gefunden. Die Oberfläche von *Cs* ist allerdings bei Zimmertemperatur zur Nachprüfung bereits zu unbeständig. Die Richtungsabhängigkeit ist sehr deutlich an *Cs* und *Rb*. Einige besonders deutlich an *Na*, aber auch an *Cs* gefundene Unregelmäßigkeiten beruhen vielleicht auf der Beseitigung bzw. der spontanen Bildung von Oberflächenraumladungen. Allgemein läßt sich der größte Teil der gefundenen Reflexionen als solche an den Kristallflächen 100, 110 und 111 beschreiben, wenn man ganze Ordnungszahlen sowie einen Brechungsindex 1 zugrunde legt.

Etwas mehr Einblick in die innerhalb der Schichten sich abspielenden Vorgänge gestatten Versuche (32) über das Verhalten von auf Salzschichten aufsublimierten *Cs*-Niederschlägen mit großer Oberflächenentwicklung. Die Photoempfindlichkeit des reinen *Cs* beträgt 0,17 μA/Lm, die von *Cs* auf CaF_2 oder BaF_2 1,6 μA/Lm, die von *Cs* auf Cs_2O bis zu 12 μA/Lm, welch letzterer Wert einer recht guten Quantenausbeute von 1 Elektron auf 50 eingestrahlte Quanten entspricht. Eine noch weitere Steigerung der Empfindlichkeit wird durch Einbau von Alkaliatomen in die Salzschichten erreicht (33), z. B. durch Erhitzen der Salzschicht in Alkalidampf, was aber vorsichtig geschehen muß, damit die Salzoberfläche sich nicht verkleinert.

Allgemein (34) besteht der Primärprozeß der Photo- und Thermoemission bei Kathoden, die aus Salz- oder Oxydschichten mit an diesen Schichten adsorbierten Atomen aufgebaut sind, in einer Ionisierung dieser Schichten. Wenn elektropositive Atome an einer Metallunterlage adsorbiert sind, wird dagegen die Austrittsarbeit für die Leitungselektronen des Metalls erniedrigt. Weitere Beziehungen zwischen Austrittsarbeiten und Photoemission sind an wasserstoffbedeckten *K*-Schichten gefunden worden (35).

Aus dem Einfluß der Temperatur auf den Photoeffekt dünner Häutchen lassen sich sowohl über diesen als auch über die Struktur der Schichten Aufschlüsse erhalten. Bei einer Versuchsreihe waren dabei (36) die Häute auf Platinmohr und blankem Platin niedergeschlagen und wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch in flüssiger Luft auf die obenerwähnten Eigenschaften hin untersucht. Schon früher war

gezeigt worden (37), daß der selektive Effekt als die elektrische Messung des optischen Absorptionsmaximums adsorbierter Alkaliatome bzw. -moleküle aufzufassen ist. Seine genaue Lage ist abhängig von der Unterlage, in den Systemen $Ag-M_2O-M$ liegt z. B. der selektive Effekt für K bei etwa 5000, für Rb bei 6600, für Cs bei 7500 Å. Ein Maximum für Na ist, wie bereits erwähnt, noch nicht gefunden worden. Bei allen Alkalimetallen tritt der selektive Photoeffekt nur dann deutlich hervor, wenn gröbere Anteile in der Schicht fehlen, also der Einfluß des massiven Metalls völlig ausgeschaltet ist.

d) Thermische Elektronen- und Ionenemission.

Die Thermionenemission der Alkalimetalle spielt weder in wissenschaftlicher noch in technischer Beziehung eine große Rolle, da wirksamere und vor allen Dingen weniger temperaturempfindliche Elektronenquellen, besonders in den Erdalkalimetallen, zur Verfügung stehen. Dagegen sind sie die typischen Vertreter der Ionenquellen, stand man doch zeitweilig auf dem Standpunkt, daß die Ionenemission der Schwermetalle ausschließlich auf Verunreinigungen mit Alkalimetallen beruht (78). Es sind Ionen emittierende Kathoden aus $LiAlSiO_3$-Pulver mit Zaponlack auf Platindraht (38) und anderen Stoffen (39, 84) für Li sowie für K (77) bekannt.

Daß auch die rein thermische Elektronenemission der Alkalimetalle stark von der Unterlage abhängig ist (40), ist an dieser Stelle am Beispiel des K auf Wolfram, Molybdän und Tantal als Trägermetalle bereits früher (41) mit allen Schlußfolgerungen gezeigt worden, so daß dieser Hinweis genügen möge. Die an glühenden Oberflächen stattfindende Ionisation von Alkalimetalldämpfen ist besonders stark für Cäsium an Wolfram, wobei sich eine Oberflächenschicht des Cäsium bildet, die einen erheblich niedrigeren Dampfdruck als der eigentliche Dampf hat (42). Die Beeinflussung der Austrittsarbeit der Elektronen aus W durch Cs-Dampf kann man zur Bestimmung von absorbierten O-Atomen verwenden (43), da diese Cs bei noch höheren Temperaturen festhalten als die reine W-Oberfläche. Aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorption ergibt sich die Verdampfungswärme der O-Atome an W zu 162 kcal/g-Atom O, also zum etwa $2^1/_2$fachen der Dissoziationswärme des O_2-Moleküls. Der genaue Einfluß der Schichtdicke auf die Elektronenemission liegt in der Richtung (44), daß bei der monoatomaren Schicht das Maximum und bei Schichtdicken von mehreren Atomen bereits der viel tiefere Wert für den massiven Zustand erreicht wird. Die Gleichgewichtsbedingungen zwischen Elektronen, Ionen und ungeladenen Atomen sind neuerdings für ein Gefäß mit metallischen Wänden berechnet (45), sie sind an weit von der Wand entfernten Stellen verhältnismäßig ähnlich den von Debye-Hückel für starke Elektrolyte gefundenen. Die Dynamik der sich an der Oberfläche abspielenden Vorgänge läßt sich durch genaue Messung der Emission von Ionen, Atomen und Elektronen in Abhängigkeit von der Temperatur T und der Besetzung Θ der Oberfläche unter der Voraussetzung messen (46), daß diese beiden Faktoren die Eigenschaften der Schicht eindeutig bestimmen und daß in der monoatomaren Schicht immer 1 Cäsiumatom auf 4 Wolframatome kommt.

e) Molekulare Diffusion in Schichten.

Die Zahl der in einer Schicht adsorbierten Cs-Atome läßt sich dadurch bestimmen (47), daß man die auf einen W-Draht aufgebrachten Atome verdampfen und auf einen zweiten, hocherhitzten W-Draht auftreffen läßt, an dem sie ionisiert werden. Die Zahl der aktivierten Stellen ergibt sich daraus zu 0,5 Proz. der gesamten Oberfläche, die Adsorptionswärme der Cs-Atome an diesen Stellen zu 80 kcal und im Mittel an der gesamten Oberfläche zu 63,5 kcal. Die längs der W-Oberfläche stattfindende Wanderung von Atomen läßt sich durch Versuche an partiell Cs-freien Drähten bei absoluten Temperaturen zwischen 600 und 1000° unmittelbar zeigen (48). Anders liegen die Verhältnisse an Salzoberflächen, an denen gleichfalls die Adsorptionsverhältnisse für Cs untersucht worden sind (49), und zwar an Kalziumfluorid, das im Vakuum auf Glas aufsublimiert ist.

f) Lösungsfähigkeit in flüssigen Medien.

Alkalimetalle sind ohne wesentliche chemische Veränderung nur löslich in Ammoniak und in Quecksilber. Die Bestimmung der in NH_3 gelösten Na-Menge geschieht (50) durch Einwirkung auf feinstgepulvertes AgJ oder $AgCl$, bei deren Zugabe die Lösung farblos wird, wenn bezüglich der Gleichung $Na + AgJ \rightarrow NaJ + Ag$ gerade das molare Verhältnis 1 : 1 erreicht ist. Die Löslichkeit der Alkalimetalle in NH_3 ist in dem Sinne temperaturabhängig (51), daß sie für Na zwischen 0 und 100° C mit steigender Temperatur abnimmt, für K zunimmt und für Li ungefähr unabhängig ist. Nach neuesten Messungen (52) zeigt für tiefere Temperaturen allerdings auch Li eine Zunahme, und zwar von etwa 6 Proz. bei einer Temperatursteigerung von −63,5 auf 0° C. Aus der Theorie der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit von Lösungen erhält man mit der Erfahrung befriedigende Übereinstimmung (53), wenn man eine gitterartige Einlagerung der Alkaliatome im NH_3 annimmt, also mehr eine Annäherung an

den festen als den gasförmigen Zustand. Die Leitung erfolgt dann durch unmechanische Übergänge der Elektronen von einem Alkaliatom zum anderen, wobei allerdings angenommen werden müßte, daß keine Alkaliatome dissoziiert sind; das ist aber lediglich dieselbe Schwierigkeit, die bei der Theorie der metallischen Leitfähigkeit auch sonst vorhanden ist. Welche Schwierigkeiten hier vorliegen, beweist am besten die Feststellung einer photochemischen Empfindlichkeit (54), die bei 8 Atm. Druck in Lösungen von *Na*, *K* und *Cs* im Absorptionsgebiet von 2100–2700 Å sich in einer Reaktion äußert, die Metallamide und gasförmigen H_2 liefert. Die Quantenausbeute wächst dabei zwar mit der Konzentration, bleibt aber immer weit unter 1. Das Maximum der Absorption liegt bei 2300 Å.

Ganz andere Verhältnisse liegen naturgemäß bei der zweiten Art von Lösungen, den Amalgamen der Alkalimetalle, vor. Allgemein läßt sich zeigen (55), daß nur solche Metalle Amalgame bilden, bei denen der kürzeste Abstand zweier Atome $> 2{,}5$ Å ist. Man kann daraus schließen, daß die amalgambildenden Metalle mit unbekannten Atomabständen wie *Rb* und *Cs* größere kürzeste Atomabstände haben und daß die Atome des *Hg* sich auf etwa 2,5 Å nähern. Experimentell wichtig sind Bestimmungen (56) der Dampfdichten von 12–25proz. *K*-Amalgamen nach der Durchströmungsmethode in N_2 oder *Ar* bei Luftabschluß und konstanter Ofentemperatur von etwa 387° C, da bei 300° C noch zu wenig verdampft; aus den Ergebnissen ist auf das Vorliegen einer Verbindung *KHg* im Dampf zu schließen. Die Aktivität des *K* in verdünnten *K*-Amalgamen ist besonders untersucht worden (85). Der allerdings durch eingehende Versuche gestützten Ansicht (57), daß das flüssige *Na*-Amalgam ein kolloides System darstelle, ist aus mehreren Gründen nicht beizutreten (58), da z. B. die Eigenschaften nicht von der Herstellungsart abhängen. Aber auch die frühere Skaupysche Erklärung der Überführungserscheinungen in derartigen metallischen Lösungen unter Zuhilfenahme der Elektronenreibung steht mit experimentellen Befunden nicht mehr in Übereinstimmung (59). Verzichtet man also gänzlich auf diese Annahme, so muß man als treibende Kraft der Massenverschiebungen den elektrohydrostatischen Auftrieb (60) betrachten. Die in verdünnten Amalgamen vor sich gehende Auflösung folgt (61) im Falle des *Na* einer empirisch schon früher aufgestellten Formel von Brönsted und Kane.

g) Reaktionsfähigkeit.

Im festen Zustande bildet (62) *Na* mit *Ge*, ebenso wie es viele andere Metalle tun, eine intermetallische Verbindung *NaGe*, die mit H_2O unter Bildung von Germaniumwasserstoff reagiert. Ferner ist die Einwirkung verschiedener Stoffe, wie CO_2, SO_3, N_2O, NO und P_2O_3 eingehend untersucht (63), wobei die Schichtbildung des Reaktionsproduktes häufig die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt. Mit dem neuerdings hergestellten *J*–7-Fluorid reagieren (64) *Na* und *K* unter Feuererscheinung heftig, während andere Metalle sich mit einer die Reaktion hemmenden Kruste bedecken. Für die Eignung als Katalysatoren sind aber offenbar andere Eigenschaften maßgebender, wie ein systematischer Vergleich vieler Metalle im fein verteilten Zustande an der Hydrierung des Äthylens zeigt (65). Man kann dort zwei Klassen je nach dem Mechanismus der Wasserstoffaktivierung unterscheiden, von denen die Metalle der ersten Klasse im periodischen System auf oder nahe an Stellen der Maxima der großen Perioden der Atomvolumina stehen, zu denen die Alkalimetalle und auch die Metalle der alkalischen Erden gehören.

Mit angeregtem Stickstoff verbinden sich ferner pulverförmiges *Na*, *K* und *Rb* (66) je nach Temperatur und Einwirkungsdauer zu Nitrid oder Azid; bei Einsetzen der Glimmentladung tritt momentaner Druckabfall ein, wobei *Na* zunächst ausschließlich Nitrid Na_3N bildet, während später dieses mit aktiviertem Stickstoff zu dem Azid NaN_3 weiter reagiert. Bei *K* und *Rb* bilden sich anscheinend unmittelbar die Azide, aber bei Temperaturen von 100° C an auch merkliche Mengen der Nitride.

Im geschmolzenen Zustand sind die Gleichgewichtszustände zwischen den freien Metallen *K* und *Na* mit den Halogensalzen wichtig für die elektrolytische Darstellung und neuerdings daher eingehend untersucht worden, wofür auf die Originalliteratur (67) verwiesen sei. Die Erstarrungsdiagramme zweier Alkalimetalle untereinander zeigen im Falle des *Na* und *Rb* (68) nur einen Wendepunkt in der Abkühlungskurve an der Stelle, an der in Analogie zu der im System *K*–*Rb* bekannten Verbindung K_2Rb eine entsprechende Natriumverbindung zu erwarten wäre.

Mit Graphit reagieren (69) die Metalle *K*, *Rb*, *Cs* unter Bildung dunkel gefärbter Anlagerungsprodukte, von denen stets ein braunes der Zusammensetzung MeC_8 und ein schwarzes MeC_{16} röntgenographisch unterschieden werden können. Die entsprechenden Gitterkonstanten sind:

Kristallachse	Graphitkalium		Graphitrubidium		Graphitzäsium	
	braun in Å	schwarz in Å	braun in Å	schwarz in Å	braun in Å	schwarz in Å
a	4,94	4,94	4,94	4,94	4,94	4,94
c	21,34	17,48	22,73	17,95	23,76	18,51

Durch Einwirkung von *CO* auf in flüssigem NH_3 gelöstes *Li* und *Rb* erhält man (70) die entsprechenden Karbonyle, von denen das *LiCO* farblos ist, sich bei 300° C zu zersetzen beginnt, mit Wasser explodiert, mit Wasserdampf sich dagegen ruhig umsetzt. *RbCO* ist rein weiß und zersetzt sich bei 350° C. Mit Tri- und Dimethylgalliumchlorid reagieren (79) *Na* und *Li* in flüssigem NH_3 unter Auftreten innerer Oxydationsreduktionsprozesse.

Mit Gläsern geben (71) *Na*- und *K*-Dämpfe im Vakuum bei 200–250° unter dem Siedepunkt des Metalles liegenden Temperaturen die gleichmäßigsten braunen bis schwarzen Färbungen, die am Siedepunkt verschmieren, während bei noch höheren Temperaturen hellere Färbungen entstehen. Aus dem chemischen Verhalten kann geschlossen werden, daß die Färbungen auf die Reduktion des SiO_2 unter Freiwerden von *Si* zurückzuführen sind.

Die Einwirkung von *Na*-Dämpfen bei Drucken von 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-2}$ mm *Hg* auf atomaren Sauerstoff von $6 \cdot 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-1}$ mm *Hg* Druck ist nach der Diffusionsmethode verfolgt worden (72), wobei die Abnahme der Natriumkonzentration mit Hilfe einer Natriumresonanzlampe sichtbar gemacht wird. Die Reaktionen von *K* und *Na* mit Halogenen verlaufen verhältnismäßig übersichtlich und lassen sich daher für hochverdünnte Flammen bezüglich Reaktionsmechanismus und Lichtausbeute besonders gut verfolgen (73). *K* mit allerdings 7 Proz. *Na* zeigt (74, 81) mit Br_2 oder Cl_2 für das Auge einen überwiegenden Eindruck der *D*-Linien; aus den übrigen Faktoren folgt, daß die Lichtaussendung ebenso wie für *Na* auf die Zersetzung eines Alkalimoleküls zurückzuführen ist, dessen Dissoziationswärme sich zu 12,5 kcal berechnet, d. h. es kann sich nur um K_2- oder *KNa*-Moleküle handeln, nicht aber um Na_2. Für die Reaktion mit Brom–Chlor–Cyan muß man die heterogenen Reaktionen ausschalten, was durch eine besonders entwickelte Doppeldüsentechnik erreicht wird (75); es zeigt sich dann, daß das in der Primärreaktion gebildete Verhältnis *NaCN* : *Na*-Halogenid nicht größer als etwa $^1/_{50}$ ist und mit steigender Temperatur noch kleiner wird. Auch über die Haftfestigkeit der Radikale von Chloralkylen kann auf ähnliche Weise Aufschluß erhalten werden (76). Weitere Untersuchungen auch über die Reaktion von Alkalimetalldämpfen mit *S* und *Se* (82, 83).

Literaturverzeichnis.

1) N. Tomaschewsky, Koll. Zeitschr. **54**, 79, 1931.
2) J. Rabinowitsch, V. A. Kargin und E. B. Fodiman, Koll. Zeitschr. **54**, 288, 1931.
3) I. G. Farben, D. R. P. 536075.
4) M. J. Gen, J. L. Zelmanoff und A. J. Schalnikoff, Koll. Zeitschr. **63**, 263, 1933.
5) H. Liermann und E. Rexer, Naturwiss. **20**, 561, 1932.
6) M. Kahanowicz, Zeitschr. f. Phys. **76**, 283, 1932.
7) H. Steinmetz, Neues Jahrb. f. Min., Geol., Paläont. **65**, 119, 1932.
8) J. Kurtschatoff, C. Sinelnikoff, O. Trapesnikava und A. Walther, Phys. Zeitschr. d. Sowj.-U. **1**, 337, 1932.
9) E. Rexer, Zeitschr. f. Phys. **70**, 159, 1931.
10) E. Rexer, Physik. Zeitschr. **32**, 215, 1931; **33**, 202, 1932.
11) J. Ebeling, Zeitschr. f. Phys. **58**, 333, 1929.
12) R. W. Wood, Phys. Rev. (2) **43**, 1058, 1933; **44**, 353, 1933.
13) R. Fleischer, Physik. Zeitschr. **32**, 217, 1931.
14) A. R. Olpin, Phys. Rev. (2) **35**, 112, 1930.
15) A. E. H. Meyer, Ann. d. Phys. **9**, 787, 1931.
16) J. J. Brady, Phys. Rev. (2) **37**, 230, 1931; (2) **39**, 546, 1932; (2) **41**, 613, 1932.
17) R. Suhrmann und A. Schallamach, Zeitschrift f. Phys. **79**, 153, 1932.
18) J. Frenkel, Phys. Zeitschr. d. Sowj.-U. **2**, 243, 1932.
19) A. K. Brewer, Phys. Rev. (2) **35**, 1360, 1930; R. H. Fowler, ebenda **38**, 45, 1931.
20) S. Asao, Physics **2**, 12, 1932; S. Asao und M. Suzuki, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **12**, 247, 1930.
21) R. Sewig; Zeitschr. f. Phys. **76**, 91, 1932.
22) G. Déjardin und R. Labarjet, C. r. de l'acad. des Sci. **196**, 470, 1933.
23) C. H. Prescott jr. und M. J. Kelly, Trans. electrochem. Soc. **62**, 26, 1932.
24) W. Kluge, Physik. Zeitschr. **34**, 115, 849, 1933.
25) A.E.G., F.P. 705085.
26) R. Fleischer und H. Teichmann, Zeitschr. f. Phys. **60**, 317, 1930.
27) R. Fleischer und H. Teichmann, Zeitschr. f. Phys. **61**, 227, 1930; W. Kluge und E. Rupp, Physik. Zeitschr. **32**, 163, 1931.
28) S. Rijanoff, Zeitschr. f. Phys. **71**, 325, 1931; P. J. Lukirsky und S. Rijanoff, ebenda **75**, 249, 1932.
29) P. W. Timofeew und W. W. Nalimow; Zeitschrift f. Phys. **81**, 867, 1933.
30) A. R. Olpin, Phys. Rev. (2), **34**, 544, 1929; **36**, 251, 1930.
31) L. R. Koller, Phys. Rev. (2) **36**, 1639, 1930.
32) J. H. de Boer und M. C. Teves, Zeitschr. f. Phys. **65**, 489, 1930.
33) J. H. de Boer und M. C. Teves, Zeitschr. f. Phys. **74**, 604, 1932.
34) J. H. de Boer und M. C. Teves, Zeitschr. f. Phys. **83**, 521, 1933.
35) P. J. Lukirsky, Sowj. Phys. **4**, 212, 1933.
36) R. Suhrmann und H. Theissing, Zeitschr. f. Phys. **73**, 709, 1932.
37) R. Fleischmann, Göttinger Nachr. Ges. Wiss. S. 252, 1931.
37a) W. Kluge und E. Rupp, Zeitschr. f. Phys. **77**, 82, 1932; **82**, 568, 1933.
37b) H. E. Ives und A. L. Johnsrud, J. opt. Soc. Amer. **11**, 565, 1925.
38) A. C. G. Mitchell, Journ. Frankl. Inst. **210**, 269, 1930.
39) H. Delbrück, Ann. d. Phys. (5) **5**, 36, 1930; K. L. Utterback und E. A. Widianus, Phys. Rev. (2), **43**, 212, 1933.
40) E. Meyer, Ann. d. Phys. (5) **4**, 357, 1930.
41) K. Becker, Physik. Zeitschr. **32**, 489, 1931.

42) J. Langmuir, Zeitschr. f. angew. Chem. **43**, 206, 1930.
43) J. Langmuir und D. S. Villars, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 486, 1931.
44) J. A. Becker, Trans. Faraday Soc. **28**, 148, 1932.
45) J. Langmuir, Phys. Rev. (2) **43**, 224, 1933.
46) J. B. Taylor und J. Langmuir, Phys. Rev. (2) **43**, 423, 1933.
47) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 1252, 1932.
48) J. Langmuir und J. B. Taylor, Phys. Rev. (2) **40**, 463, 1932; R. C. Evans, Proc. Cambr. Phil. Soc. **29**, 161, 1933.
49) J. H. de Boer und C. J. Dippel, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **21**, 278, 1933.
50) W. M. Burgess und E. H. Smoker, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 73, 1930.
51) W. C. Johnson und A. W. Meyer, Chem. Rev. **8**, 273, 1931.
52) W. C. Johnson und M. M. Piskur, Journ. phys. Chem. **37**, 93, 1933.
53) L. Farkas, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **161**, 355, 1932.
54) R. A. Ogg, P. A. Leighton und F. W. Bergstrom, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 1754, 1933.
55) B. N. Sen, Chem. News **145**, 93, 1932.
56) J. S. Pedder und S. Barratt, Journ. Chem. Soc. Lond. S. 537, 1933.
57) G. R. Paranjpe und B. M. Joshi, Journ. phys. Chem. **36**, 2474, 1932; Journ. Univ. Bombay **1**, **2**, 17, 1932.
58) H. E. Bent, Journ. phys. Chem. **37**, 431, 1933.
59) K. Schwarz, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **154**, 225, 1933; **164**, 223, 1933; Zeitschr. f. Elektrochemie **39**, 550, 1933.
60) C. Wagner, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **164**, 231, 1933.
61) R. Livingstone, Journ. phys. Chem. **36**, 2099, 1932.
62) L. M. Dennis und N. A. Skow, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2369, 1930.
63) M. Lemarchands und H. C. Roman, C. r. **192**, 1381, 1931; M. Lemarchands und Lemarchands, ebenda **193**, 49, 1931.
64) O. Ruff und R. Keim, Zeitschr. f. anorg. allgem. Chem. **193**, 176, 1930.
65) O. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **165**, 209, 1933.
66) H. Wattenberg, Ber. d. dtsch. Chem. Ges. **63**, 1667, 1930.
67) E. Rinck, C. r. **189**, 1272, 1929; **193**, 1053, 1930; Ann. Chim. **18**, 395, 1932.
68) E. Rinck, C. r. **197**, 49, 1404, 1933.
69) A. Schleede und M. Wellmann, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **18**, 1, 1932.
70) T. G. Pearson, Nature **131**, 166, 1933.
71) J. Hoffmann, Zeitschr. f. anorg. allgem. Chem. **211**, 272, 1933; Sprechsaal **66**, 96, 1933.
72) F. Haber und H. Sachsse, Zeitschr. f. phys. Chem. Bodenstein-Festband **8**, 31, 1931.
73) A. Ootuka, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **7**, 407, 1930; G. Schay, ebenda **11**, 291, 1933; H. v. Hartel, ebenda **11**, 316, 1931.
74) A. Ootuka, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **7**, 422, 1930.
75) J. Curry und M. Polanyi, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **20**, 276, 1933.
76) H. v. Hartel, N. Meer und M. Polanyi, Zeitschrift f. phys. Chem. (B) **19**, 139, 1932; N. Meer und M. Polanyi, ebenda **19**, 164, 1932.
77) F. G. Cottrell, A. P. 1914883; P. Keck und L. B. Loeb, Phys. Rev. (2) **44**, 130, 1933; Rev. sci. Instr. (N. S.) **4**, 486, 1933; H. J. Braddick, Phil. Mag. (7) **14**, 450, 1932.
78) Le R. L. Barnes, Phys. Rev. (2) **42**, 487, 1932.
79) C. A. Kraus und F. E. Toonder, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3547, 1933.
80) R. de L. Kronig, Nature **132**, 601, 1933.
81) M. Kroczak und G. Schay, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **19**, 344, 1932.
82) A. Seidel, Physik. Zeitschr. d. Sowj.-U. **4**, 565, 1933.
83) V. Kondratjew, Phys. Zeitschr. d. Sowj.-U. **4**, 57, 1933.
84) A. Longacre, Phys. Rev. (2) **42**, 906, 1932.
85) H. E. Bent und E. S. Gilfilham, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3989, 1933.
86) A. K. Brewer, Phys. Rev. (2) **44**, 1016, 1933.

5. Eigenschaften des massiven Metalles.

a) Struktur.

Aus theoretischen Überlegungen an *Na* über die Besetzung der Elektronenschalen im festen Zustande lassen sich Gitterkonstanten, Bildungsenergie und Kompressibilität in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen (1, 33). Besonderes röntgenologisches Interesse haben neuerdings die Alkalimetalle in flüssigem Zustande gefunden, weil dieser sich bei ihnen experimentell leichter als bei anderen Metallen untersuchen und mit dem Verhalten im festen vergleichen läßt. Röntgenographische Untersuchungen der flüssigen Alkalimetalle in Glaskapillaren ergeben (2) einen scharfen Beugungsring mit einer Identitätsperiode, die der stärksten Linie des dazugehörigen Kristalldiagramms des festen Metalls entspricht. Eingehende Untersuchungen (3) beschäftigen sich mit den Beziehungen zwischen dichtester Packung im festen Zustande, der beim Schmelzen eintretenden Volumenänderung, dem Atomdurchmesser und den experimentell sowie rechnerisch ermittelten Werten der Röntgenperioden, worüber für *Na* und *K* folgende Tabelle Aufschluß gibt:

Metall	Packungsdichte fest in Proz.	Volumenänderung beim Schmelzen in Proz.	Atomdurchmesser bei 18°	Atomdurchmesser flüssig	Röntgenperiode gefunden	Röntgenperiode berechnet für dichteste Packung hexagonal	Röntgenperiode berechnet für dichteste Packung kubisch	Röntgenperiode aus der Struktur des festen Metalls
Na	68,0	2,53	3,66	3,79	3,29	100 3,28	111 3,07	011 3,03
K	68,0	2,80	4,62	4,78	4,21	100 4,14	111 3,88	011 3,81

Die – auch an anderen Metallen gefundenen – Ergebnisse zeigen allgemein, daß die im festen Zustand dichtest gepackten Metalle dies auch im flüssigen sind, und lassen ferner die Deutung zu, daß über den Schmelzpunkt hinaus sich kleine Gitterbereiche des festen Zustandes erhalten.

Beziehungen über den Zusammenhang zwischen Gitterbau und Zahl der Valenzelektronen lassen sich aus dem Verhalten von Natrium- und Lithiumlegierungen ableiten (4), wonach das für edlere Metalle gültige Verhältnis von drei Valenzelektronen auf zwei Atome bei sehr unedlen Metallen sich zu einem Elektron auf $^5/_2$ Atome verschiebt. Die Beziehungen zwischen Atom- und Ionenradien sind nach der Methode von Thomas-Fermi behandelt worden (32, 34).

b) Thermische Eigenschaften.

Die Wärmeausdehnung von *Li* ist deswegen von Interesse (5), weil bei einatomigen, regulär kristallisierenden Körpern nach der Formel von Grüneisen der Ausdehnungskoeffizient dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigen soll wie die spezifische Wärme, besonders im Gebiet tiefer Temperaturen. An besonders gegen Oxydation geschützten gewalzten Lithiumfäden zwischen 90° abs und Zimmertemperatur ausgeführte Messungen stimmen in dieser Beziehung nun nicht mit unmittelbaren Messungen der spezifischen Wärmen überein (6), was wahrscheinlich, ebenso wie auch bei *Na* und *K*, auf eine innere Umlagerung zurückzuführen ist, die auf die thermische Ausdehnung ohne Einfluß ist. Diese Anomalie wäre also verschieden von der der Ammonsalze (7), da sie sich so verhält, als ob der Übergang des Atoms bzw. Moleküls von einem Quantenzustand zum anderen völlig ohne Wirkung auf die umliegenden Atome bleibt, womit der fehlende Einfluß auf die Wärmeausdehnung übereinstimmt. Die Berechnung der latenten Schmelzwärme (8) ergibt Aufschlüsse über Zusammenhänge mit anderen in kubischen Gittern auftretenden Kräften, der größere Anteil erscheint durch die Rotationsenergie der Atome bedingt. Neu bestimmt wurde der Schmelzpunkt von *Na* gelegentlich anderer Messungen (9) unter *Ar* zu 97,8 ± 1° C, wobei der *K*-Gehalt optisch zu 2,1 Proz. bestimmt wurde, der Schmelzpunkt von sehr reinem, aus Cäsiumchromat und Zirkon hergestelltem *Cs* zu 27,6° C (10). Die Druckabhängigkeit der Schmelzwärme von *Na* und *K* folgt (11) für hohe Drucke auch nicht mehr entfernt den früher aufgestellten Interpolationsformeln, es fehlen die maximalen Schmelztemperaturen, die Volumenänderung wird dauernd kleiner, ohne den Wert Null zu erreichen, u. a. m.

Die Sättigungsdrucke für *Li* betragen, nach der Knudsen-Methode gemessen (12):

t °C	510	527	529	537	563	572
p in Baryen	4,2	6,3	7,1	10,5	15	18

Die latente Verdampfungswärme des festen *Li* berechnet sich (13) aus dem Absorptionsspektrum des Fluorids zu 29,4 kcal/g-Atom in guter Übereinstimmung mit dem Wert 29,6 ± 0,6, der sich aus einer unter Annahme weitgehender Analogie der spezifischen Wärmen von *Na* und *Li* aufgestellten Beziehung für die Sättigungsdrucke: $\log p = -\frac{29400}{4{,}573\,T} - 1{,}78 \log T + 10{,}554$ ergibt; die letztere Formel entspricht in Übereinstimmung mit der Erfahrung für $t = 1673°$ C einem Dampfdruck von 833 mm *Hg*.

Die Dampfdichten von *Na* sind in vier verschiedenen Temperaturgebieten bestimmt worden; zur Umrechnung auf Sättigungsdrucke ist die genaue Kenntnis des Assoziationszustandes erforderlich, über den frühere Dispersionsmessungen Aufschluß geben. Für Temperaturen von 650–850° C wurde die Beziehung $\log p_{mm} = -\frac{5400{,}0}{T} + 7{,}5510$ in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen bis zu Drucken von 10^{-4} mm *Hg* herunter bestätigt (14), dieselbe Beziehung gilt auch (15) für die zur Kontrolle nach der Knudsen-Methode gemessenen kleinen Drucke zwischen 263° C ($p = 0{,}00303$ mm *Hg*) und 396,5° C ($p = 0{,}3025$ mm *Hg*). Von anderer Seite zwischen 342 und 498° C nach der Strömungsmethode in stickstofffreiem Argon an nur ganz wenig kaliumhaltigem *Na* ausgeführte Messungen (16) lassen sich durch die Formel $\log p = -\frac{6540}{T} + 7{,}82$, unter erhöhter Genauigkeit nach derselben Methode zwischen 376 und 498° C ausgeführte (9) durch $\log p = -\frac{26249}{4{,}573\,T} - 1{,}178 \log T + 11{,}413$ wiedergeben; die größere Genauigkeit liegt dabei in der Abwesenheit von Na_2-Molekülen. Aus der letzteren Beziehung ergibt sich die Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt zu 26,2 ± 0,13 kcal sowie die chemische Konstante zu 0,852 ± 0,1.

Die Sättigungsdrucke von *Cs* sind gelegentlich spektroskopischer Untersuchungen von *Cs*-Dampf neu ermittelt worden (17), zwischen 455 und 589° C gilt die Beziehung $\log p = -\frac{3977}{T} + 11{,}11$. Eine Diskussion der früheren Literaturwerte kommt zu dem Ergebnis (18), daß die relativen Werte am besten durch die Formel

$\log p = -\frac{3992}{T} + 7{,}53$ (19), die absoluten Werte dagegen durch $\log p = -\frac{3965{,}5}{T} + 7{,}1650$ (20) wiedergegeben werden, wobei die erstere Formel auf das Gebiet von 0–25° C korrigiert lautet: $\log p = -\frac{4075}{T} + 7{,}53$.

c) Thermochemische Eigenschaften.

Die thermischen Daten der Bildung von *LiOH* aus den Elementen sind aus den elektromotorischen Kräften verschiedener Konzentrationsketten und einigen Hilfswerten in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden für *NaOH* und *KOH* bekannten Werten bestimmt worden (21). Die Lösungswärme von festem *Na* in H_2O beträgt (22) $44{,}38 \pm 0{,}21$ kcal, die Bildungswärme von 1 Mol *NaH* aus festem *Na* und gasförmigem H_2 ist zu 12,8 kcal berechnet worden.

d) Elektrische und magnetische Eigenschaften.

Die elektrische Leitfähigkeit bei hohem Druck ist für alle Metalle mit Ausnahme von *Li* eingehend untersucht worden (23), sie zeigt allgemein mit ansteigendem Druck ein Sinken des Widerstandes bei Atmosphärendruck R_{at} durch ein Minimum R_{min} hindurch mit darauffolgendem Anstieg, und zwar liegen die Minima für die verschiedenen Metalle bei folgenden Drucken p/kg:

	Na	*K*	*Rb*	*Cs*
R_{min}/R_{at}	0,442	0,16	0,31	0,71
p	28000	23500	17800	4200

Die Werte des Minimums liegen also ziemlich regellos.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit ist für *Li*, *K*, *Rb*, *Cs* bis zu 1° abs hinunter gemessen worden (24); bei 20,4° abs beträgt z. B. der Wert für *Li* noch 0,0013, bei 1,19° abs nur noch 0,045 von demjenigen beim Eispunkt.

Eine theoretische Behandlung des Druckeffektes (25) nach der Blochschen Theorie (26) steht in Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn man als Potential eines Gitterpunktes das Fermische setzt.

Auch für die Abhängigkeit bei tiefen und hohen Temperaturen gibt diese Theorie gute Übereinstimmung, wie eine Durchrechnung u. a. an *Li* und *Na* zeigt (27), wenn man für hohe Temperaturen einen Korrektionsfaktor anbringt. Die sich daraus berechnenden charakteristischen Temperaturen Θ sind für *Li* 363, für *Na* 202, wobei letzterer Wert gut mit dem aus reinthermischen Daten ermittelten übereinstimmt.

Von magnetischen Eigenschaften wurde der Halleffekt an flüssigen *K*–*Na*-Legierungen gemessen (28) und für das äquimolare Verhältnis die Hallkonstante zu $R = (-4{,}4 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-3}$ bestimmt. An den gleichen Legierungen wird durch transversale Magnetfelder schon bei Feldstärken von 1000 Gauß ab eine Änderung in der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke H beobachtet (29).

Die magnetische Suszeptibilität von *Rb* ist an zweimal im Vakuum sublimiertem Metall zwischen Feldstärken von 9 und 25 Kilogauß mit einer Genauigkeit von 2–3 Proz. gemessen worden (30), wobei aus dem Fortfall merklicher Schwankungen auf Abwesenheit ferromagnetischer Verunreinigungen geschlossen werden kann; der mittlere Wert der Massensuszeptibilität beträgt $0{,}21 \cdot 10^{-6}$ bei 20° C; dieser Wert weicht im Gegensatz zu denen der anderen Alkalimetalle von dem nach der Theorie des Paramagnetismus berechneten (31) ab.

Literaturverzeichnis.

1) E. Wigner und F. Seitz, Phys. Rev. (2) **43**, 804, 1933.
2) J. T. Randall und H. P. Rooksby, Nature **130**, 473, 1932.
3) F. Sauerwald und W. Teske, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **210**, 247, 1933.
4) E. Zintl und G. Bauer, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **20**, 245, 1933; E. Zintl und S. Neumayer, ebenda **20**, 272, 1933.
5) F. Simon und R. Bergmann, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **8**, 255, 1930.
6) M. Ruhemann, zit. bei 5.
7) F. Simon, Berliner Akad. Ber. **33**, 477, 1926; F. Simon, Cl. v. Simson u. M. Ruhemann, Zeitschr. f. phys. Chem. **129**, 339, 1927; G. Hettner und F. Simon, ebenda (B) **1**, 293, 1928.
8) K. Honda und H. Masumoto, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **20**, 342, 1931.
9) E. Thiele, Ann. d. Phys. **14**, 937, 1932.
10) J. H. de Boer, J. Broos und H. Emmeus, Zeitschr. anorg. allgem. Chem. **191**, 113, 1930.
11) E. Jänecke, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **162**, 286, 1932.
12) A. Bogros, C. r. **191**, 322, 1930; Ann. Physique **7**, 761, 1930.
13) M. S. Desai, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 76, 1932; Bull. Acad. Sci. Agra Oud, Allahabad **1**, 116, 1931; **2**, 33, 1932.
14) W. H. Rodebush und E. G. Walters, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2654, 1930.
15) W. H. Rodebush und W. F. Henry, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3159, 1930.
15) W. H. Rodebush und W. F. Henry, ebenda **52**, 3159, 1930.
16) R. Ladenburg und E. Thiele, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **7**, 161, 1930.
17) R. Minkowski und W. Mühlenbruck, Zeitschrift f. Phys. **63**, 198, 1930.
18) J. H. de Boer und C. J. Dippel, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **21**, 273, 1933.

19) J. Langmuir und K. H. Kingdon, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 61, 1925.
20) A. Kröner, Ann. d. Phys. (4) **40**, 438, 1913; H. Rowe, Phil. Mag. **3**, 544, 1927.
21) Y. Ueda, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **22**, 448, 1933.
22) H. Hagen und A. Sieverts, Zeitschr. f. anorg. allgem. Chem. **185**, 254, 1930.
23) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **64**, 75, 1930.
24) W. Meissner und B. Voigt, Ann. d. Phys. **7**, 761, 1930.
25) W. Kroll, Zeitschr. f. Phys. **85**, 398, 1933.
26) Bloch, Zeitschr. f. Phys. **52**, 555, 1928; **59**, 208 1930.
27) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **16**, 530, 1933.
28) J. Kikoin und J. Fakidow, Zeitschr. f. Phys. **71**, 393, 1931.
29) J. Fakidow und J. Kikoin, Phys. Zeitschr. d. Sowj.-Un. **3**, 381, 1933.
30) C. T. Lane, Phys. Rev. (2) **35**, 977, 1930.
31) C. T. Lane und E. S. Bieler, Proc. Roy. Soc. Can. **22**, 117, 1928; C. T. Lane, Phil. Mag. **8**, 354, 1929.
32) W. Braunbeck, Zeitschr. f. Phys. **79**, 701, 1932.
33) H. S. Taylor, H. Eyring und A. Sherman, Journ. chem. phys. **1**, 68, 1933.
34) O. K. Rice, Phys. Rev. (2) **44**, 318, 1933; Journ. chem. phys. **1**, 649, 1933.

6. Darstellung im Laboratorium.

Pulverförmiges *Na* kann durch Schmelzen des Metalls in siedendem Xylol hergestellt werden (1), wobei nach dem Flüssigwerden die Heizung abzustellen und der Kolben kräftig zu schütteln ist; aus Sicherheitsgründen soll dieses Verfahren nur mit elektrischer Beheizung des Kolbens und Luftkühlung des Rückflußkühlers ausgeführt werden. Das bekannte Verfahren der Glaselektrolyse kann auch zur unmittelbaren Darstellung anderer Metalle als *Na* angewandt werden (2), indem man entsprechende Verbindungen, z. B. *KOH*, auf die Innenwand des Vakuumgefäßes aufdampft und dann mittels einer inneren Thermionenquelle und äußerer Anodenspannung elektrolysiert. Für die Einführung von *Na* selbst in Pyrexglas wird (7) ein Bad aus $NaNO_3$ im Nickeltiegel bei rund 500° C und eine Stromdichte von 25 mA/cm² empfohlen. Ein mehr technisches Verfahren (3) ist die Reduktion der Chloride mit Kalziumkarbid im Strom eines inerten Gases, das auf der dauernden Entfernung des an sich nur in geringer Konzentration sich bildenden Dampfes des freien Alkalimetalls aus dem Reaktionsgemisch beruht.

Für geringe Mengen anwendbar, aber dann bequemer als die früher übliche Zersetzung der Azide (4) oder die Umsetzung der Chloride mit aus Bariumnitrit entwickeltem metallischen Barium (5) ist die Reduktion von Alkalimetallverbindungen mit metallischem Zirkon (6), das im Rückstand meist sehr stabile, nicht flüchtige Verbindungen hinterläßt. Es sind jedoch durchaus nicht alle Verbindungen als Ausgangsmaterialien in gleicher Weise geeignet, z. B. weil sie wie die Chloride flüchtiges $ZrCl_4$ bilden würden, das an kälteren Stellen der Apparatur mit dem dort niedergeschlagenen Alkalimetall wieder zurückreagiert, oder weil die Reaktion entweder zu langsam oder zu explosionsartig, mit ungenügender Ausbeute, mit unreinem Reaktionsprodukt oder aber auch erst bei zu hoher Temperatur verläuft. Am vorteilhaftesten sind allgemein die neutralen oder sauren Sulfate, Chromate, Molybdate oder Wolframate, die mit Zirkonpulver zu Stäbchen gepreßt und im Hochvakuum erhitzt werden. In untenstehender Tabelle sind die auf Grund der sehr umfangreichen Versuche ermittelten günstigsten Mischungsverhältnisse nebst den Reaktionstemperaturen für die verschiedenen Alkalimetalle angegeben.

Metall	Verbindung	x-facher Zirkonzusatz	Reaktionstemperatur in °C	Bemerkungen
Li	Chromat		450—600	Schlechte Ausbeute (60 Proz.)
Na	Molybdat	1—4	550	Bei x = 4 fast quantitativ, Spiegelbildung
	Wolframat	4	450	
K	Bichromat	10	380	Abgesehen von der Temperatur gleich gut an
	Chromat	2—4	800	
	Molybdat	4	500—600	Ausbeute und
	Wolframat	4	500—600	Reaktionsverlauf
Rb	Bichromat	10	370	80—90 Proz. Ausbeute, oxydfrei
	Chromat	4	700	Praktisch quantitative Ausbeute
Cs	Sulfat	10—25	500—600	Sauerstoff- und schwefelfrei
	Bichromat	20—40	320	Oxydfrei
	Chromat	4	725—1000	90—96 Proz. Ausbeute

Literaturverzeichnis.

1) R. E. Dunbar, Chemist-Analyst **19** Nr. 5 (6. 9. 1930).
2) Verein. Glühl. u. El.-W. Ujpest, D.R.P. 576871.
3) Soc. prod. azotés und J. Gall, F.P. 743123.
4) R. Suhrmann und K. Clusius, Zeitschr. f. anorg. allgem. Chem. **152**, 52, 1926.
5) J. H. de Boer, P. Clausing und G. Zecher, Zeitschr. f. anorg. allgem. Chem. **160**, 128, 1927.
6) J. H. de Boer, J. Broos und H. Emmens, Zeitschr. f. anorg. allgem. Chem. **191**, 131, 1930.
7) E. W. Pike, Rev. sci. Instrum. **4**, 687, 1933.

(Eingegangen 17. Mai 1934.)

ZUSCHRIFTEN.

Über die Bestimmung der Bewegungsgröße der Leitungselektronen.

E. Patai.

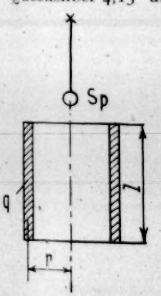
Der erste Versuch, die mechanische Bewegungsgröße des elektrischen Stromes nachzuweisen, stammt von Maxwell (Treatise on Electr. and Magn. II, S. 211, 1892). Er versuchte, die Torsion einer an einem feinen Draht aufgehängten, in der horizontalen Ebene drehbaren Spule während des Ein- bzw. Ausschaltens des Stromes zu beobachten. Diese Versuchsanordnung war aber zu grob, die Fehlerquellen waren zu groß, um irgendwelches Ergebnis zu erzielen.

Von den vielen späteren Forschern seien nur C. Tolman und seine Mitarbeiter erwähnt (Phys. Rev. **8**, 97, 1916; **9**, 164, 1917; **21**, 525, 1923; **28**, 794, 1926), deren Versuchsanordnungen die „Trägheit" der Leitungselektronen in Metallen direkt nachzuweisen gestatten.

Im folgenden sei eine Versuchsanordnung angegeben, welche den originalen Maxwellschen Gedanken mit feineren Mitteln verwirklicht, und welche geeignet ist, den Einfluß sämtlicher Störungsquellen, wie erdmagnetisches Feld, Stromzuführungen usw. auszuschalten.

Diese Versuchsanordnung beruht auf der Eigenschaft gewisser Metalle, im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums supraleitend zu werden, bzw. auf der Erscheinung, daß diese Supraleitfähigkeit bei einer Sprungtemperatur plötzlich verschwindet. (Rep. and Communication of the 4. intern. Congress of Refrig. London 1924, sowie spätere Arbeiten der Leidener Schule.)

Diese Sprungtemperaturen sind für Blei 7,2° abs., Quecksilber 4,15° abs. usw.



Die Supraleitfähigkeit ist bekanntlich so groß, daß in dem ringförmigen Probekörper aus dem supraleitenden Metall (vgl. Figur), welcher an einem feinen Draht aufgehängt ist, mittels Induktion ein fast konstanter Strom hervorgerufen werden kann.

Bei einem Induktionsstrom entstehen auch mechanische Kräfte, die das System aus der Ruhelage entfernen; die Schwingungen hören aber allmählich auf, das System kehrt in seine Ruhelage zurück.

Nun können wir die Stromstärke durch eine magnetometrische Methode ziemlich genau messen.

Der aufgehängte Probekörper war bisher von flüssigem Helium umgeben, bzw. auf der Temperatur des flüssigen Heliums gehalten.

Wenn wir nun die Kältevorrichtung vorsichtig entfernen, erwärmt sich der Probekörper bis zur Sprungtemperatur, wo der elektrische Strom plötzlich verschwindet. Nach dem Satz der Erhaltung des mechanischen Momentes erhält das System ein dem Moment der Leitungselektronen entgegengesetztes mechanisches Moment; aus dem Ausschlag des Spiegels „*Sp*" kann man dieses Moment genau bestimmen.

Es seien die Ladung, Masse, mittlere gerichtete Geschwindigkeit der Elektronen mit e, m, v bezeichnet; es sei die mittlere Anzahl der Leitungselektronen pro Kubikzentimeter n, der Querschnitt des Probekörpers sei q, der Radius r.

Die Stärke des Stromes ist dann:

$$I = -n \cdot e \cdot q \cdot v, \tag{1}$$

wenn wir voraussetzen, daß an der Strömung nur die negativen Teilchen teilnehmen. Das mechanische Moment des elektrischen Stromes ist

$$M = 2\pi r^2 \cdot q \cdot n \cdot m \cdot v. \tag{2}$$

Aus (1) und (2)

$$\frac{I}{M} = -\frac{n \cdot e \cdot q \cdot v}{2\pi r^2 \cdot q \cdot n \cdot m \cdot v} = \frac{e}{m} \cdot \frac{1}{2\pi r^2} \tag{3}$$

$$\frac{e}{m} = -2\pi r^2 \frac{I}{M}. \tag{4}$$

Die Größe M läßt sich aus dem Ausschlag bestimmen. Im Augenblick des Verschwindens des Stromes erhält das System mit dem Trägheitsmoment K die Winkelgeschwindigkeit ω. Also

$$M = K \cdot \omega. \tag{5}$$

Wenn wir nun vom Einfluß der Dämpfung absehen (das System kann in einem evakuierten Gefäß untergebracht werden) so gilt

$$\frac{K\omega^2}{2} = \frac{D\alpha^2}{2}, \tag{6}$$

wenn wir die Direktionskraft des Aufhängedrahtes mit D bezeichnen. Aus Gleichung (5) und (6) folgt:

$$M = \alpha\sqrt{DK}. \tag{7}$$

Aus Gleichung (7) folgt, daß der Ausschlag umgekehrt proportional ist der Quadratwurzel des Trägheitsmomentes, also der Quadratwurzel des spezifischen Gewichtes des Probekörpers.

Andererseits ist M bei gegebenem q (also bei gegebenem I) dem Quadrat des Radius proportional. Der Ausschlag ist daher dem Radius proportional. Für den Versuch wäre also möglichst leichtes Metall mit möglichst großem q anzustreben, da der Ausschlag proportional der Quadratwurzel von q wächst. Allerdings ist bei relativ großem q die obige einfache Rechnungsweise nicht mehr zulässig; wir erhalten in diesem Falle anstatt (4):

$$\frac{e}{m} = -\frac{I}{M} \cdot \frac{2}{3}\pi \frac{r_2^3 - r_1^3}{r_2 - r_1}, \tag{8}$$

wo r_2 und r_1 den äußeren bzw. inneren Durchmesser bezeichnen.

Anmerkung bei der Korrektur: Der Trägheitseffekt, welcher beim plötzlichen Anhalten eines rasch rotierenden supraleitenden Ringes entsteht, wurde von Meißner und Grassmann durchgerechnet. S. Braunbeck, Zeitschr. f. Phys. **87**, 470, 1934, sowie Becker, Heller und Sauter, Zeitschr. f. Phys. **85**, 772, 1933.

Budapest, den 22. November 1933. Forschungslaboratorium der VATEA A.-G.

(Eingegangen 30. August 1934.)

BESPRECHUNGEN.

H. Dingler, Die Grundlagen der Geometrie. Ihre Bedeutung für Philosophie, Mathematik, Physik und Technik. Gr.-8°. VIII und 76 S. Stuttgart 1933. Ferdinand Enke. Geh. RM. 4,80.

Das Vorwort verheißt neben anderem „eine ganz neue Begründung der Geometrie" und „die vollständige Widerlegung derjenigen Grundanschauungen, welche in der heutigen theoretischen Physik so viel Unheil angerichtet haben".

Die in mancher Hinsicht originelle Schrift versucht die Grundlagen der Euklidschen Geometrie von der unmittelbaren Anschauung, dem unmittelbaren Unterscheidungsvermögen her zu gewinnen. Durch das Dazutreten von Methoden der Präzisionstechnik wird dann schrittweise eine Realisierung der geometrischen Ideen angestrebt. Was so erreicht wird, ist eine Art praktischer Geometrie, im besonderen eine in den technischen Verfahren gegründete Geometrie.

Abgesehen davon, daß die Darstellung im einzelnen manch notwendiger Ergänzungen bedürfte, erreicht sie, im ganzen gesehen, nicht das eingangs angesagte Ziel. Es bleibt dabei, daß die Sätze der Geometrie, sofern sie sich auf die Wirklichkeit beziehen, nicht sicher sind und insofern sie sicher sind, sich nicht auf die Wirklichkeit beziehen.

R. Viohl.

Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Hrsg. von R. Dittler, G. Joos, E. Korschelt, G. Linck, F. Oltmanns, K. Schaum, 2. Aufl.

III. Bd.: Echinoderida—Fette; VII und 1230 S. Mit 973 Abb. 1933.

IV. Bd.: Fische—Geuther; VIII und 1270 S. Mit 961 Abb. 1934.

VIII. Bd.: Schwingungslehre—Siemens; VIII und 1248 S. Mit 980 Abb. 1933.

Jena 1934. Verlag G. Fischer. In Halbleder gebunden je RM 67.—.

Die in der letzten Zeit erschienenen weiteren drei Bände der neuen Auflage schließen sich in ebenbürtiger Weise den vorangegangenen an. Sie bestätigen das Urteil von neuem, daß es sich hier um ein großangelegtes und mit Erfolg ausgeführtes Nachschlagewerk für das Gesamtgebiet der Naturwissenschaften handelt.

Aus dem Gebiete der Physik ist im 3. Bande hauptsächlich die Elektrizität behandelt, die in eine große Zahl Einzelbeiträge aufgeteilt ist. Die Verbindung zu einem Ganzen stellt ein Artikel über die „Grundbegriffe" her. So ist es möglich, in der Behandlung der Einzelfragen sowohl dem rein wissenschaftlichen wie auch dem technischen Standpunkte gerecht zu werden. Die Behandlung durch verschiedene Mitarbeiter bringt es mit sich, daß sich mit der Betrachtungsweise auch die Darstellungs- und Ausdrucksweise ändert und auch so schon äußerlich ein Abbild von der Vielgestaltigkeit der modernen Elektrizitätslehre entsteht. — Der 4. Band enthält u. a. Allgemeines über Flüssigkeiten und Gase, ihre Dynamik und deren technische Anwendungen (Flugtechnik). — Im 8. Bande finden wir eine Reihe von Beiträgen: Prinzipien der Physik, Radioaktivität, Radiotechnik, Radiometer, Refraktometrie, Relativitätstheorie, Röntgentechnik, Schwankungserscheinungen, Schwingungslehre. Die Quantentheorie ist nur auf wenigen Seiten und übersichtsmäßig behandelt, während für die ausführlichen Darstellungen einzelner Untergebiete auf verschiedene in anderen Bänden enthaltene Beiträge verwiesen wird.

Den Herausgebern ist es auch für diese Bände gelungen, ausgezeichnete Mitarbeiter für die einzelnen Gebiete zu gewinnen, deren Namen schon für eine fachgemäße und moderne Darstellung Gewähr leisten, und die es im allgemeinen gut verstanden haben (wie auch die Bearbeiter der nichtphysikalischen Gebiete), gedrängte und doch klare und allgemeinverständliche Berichte zu schreiben.

H. S.

Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. Hrsg. von Alfred Hay †, weitergeführt von M. v. Rohr. Bd. VI. Wissenschaftliche Anwendungen der Photographie.

1. Teil: Stereophotographie. Astrophotographie. Das Projektionswesen. Bearbeitet von L. E. W. van Albada, W. E. Bernheimer, Ch. R. Davidson, F. Paul Liesegang. VIII und 289 S. Mit 265 Abb. und 2 Tafeln. Wien 1931. Julius Springer. RM 34.—, geb. RM 36.80.

2. Teil: Mikrophotographie. Bearbeitet von T. Péterfi. IX und 432 S. Mit 242 Abb. 1933. RM 48.60, geb. RM 51.60.

Die physikalische Ausbeute dieser beiden Teilbände ist beträchtlich.

In dem 100 Seiten umfassenden Abschnitt über Stereophotographie, den der bekannte holländische Fachmann van Albada verfaßt hat, werden den Physiker außer der vortrefflichen Darstellung der Grundlagen, die er aber schließlich auch anderswo finden könnte, besonders die Verfahren zur Projektion von Stereobildern, sowie die Anwendungen der Stereophotographie in der Photogrammetrie und bei Röntgenaufnahmen interessieren. Hervorzuheben sind die vorzüglichen bildlichen Darstellungen.

Der Abschnitt Astrophotographie, verfaßt von Davidson in Greenwich, übersetzt von Bernheimer in Wien, ist eine willkommene Ergänzung der entsprechenden Artikel im Handbuch der Astrophysik. Er behandelt besonders eingehend die Ausmessung der photographischen Aufnahmen unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen sowie die photographische Astrophotometrie.

Der Abschnitt „Das Projektionswesen" von F. Paul Liesegang in Düsseldorf ist eine kurze Zusammenfassung (50 Seiten) der meisten heute üblichen Konstruktionen. Die Kinematographie ist nicht behandelt.

Weitaus am besten gelungen scheint mir der Artikel von T. Péterfi in Berlin über Mikrophotographie, weil hier zum ersten Male eine das ganze Gebiet von einheitlicher hoher Warte behandelte Arbeit vorliegt.

Die bisweilen geäußerte Meinung, daß, wer die Makrophotographie beherrsche, auch ohne weiteres mikrophotographieren könnte, weil ja hier durch die festen Zusammenhänge zwischen Beleuchtung und Abbildung alles zwangsläufig gegeben sei, – ist grundfalsch. Vielmehr braucht der Mikrophotograph sehr viel mehr an photographischer Technik als sein Makrokollege, außerdem aber noch die ganze mikroskopische Technik bis in die letzten auch die theoretischen Einzelheiten. Er muß ferner auch die verschiedenen Färbe- und Präpariermethoden, wenigstens in ihrer optischen Wirkung kennen und noch manches mehr.

Viele früheren Veröffentlichungen sind mehr oder minder einseitig, wie es durch das jeweilige Arbeitsgebiet der Verfasser bedingt war, z. B. Botaniker, Metallurgen usw. Hier aber war ein vielseitiger, ja fast allseitig vollendeter Praktiker am Werke. Es ist geradezu erstaunlich, daß ein einziger Bearbeiter ein so großes Gebiet derartig lückenlos in Methodik und Anwendung darstellen konnte.

Selbstverständlich werden außer der gewöhnlichen Mikrophotographie auch die besonderen Aufgaben bei Dunkelfeldbeleuchtung, im auffallenden Licht, im polarisierten Licht, im ultravioletten Licht, im infraroten Licht, sowie die Lumineszenzmikroskopie und Mikroradiographie behandelt, ferner die Anwendung der Mikrophotographie in der Metallographie und Faserstofforschung, die Stereomikrophotographie, die von gefärbten Präparaten und auch die Mikrokinematographie.

Beide Bände reihen sich würdig den bisher erschienenen Teilen des Großen Handbuchs der wissenschaftlichen und angewandten Photographie an, das nunmehr abgeschlossen vorliegt. Man muß den Verlag Springer dazu beglückwünschen, nunmehr ein Werk vollendet zu haben, das sicherlich für viele Jahrzehnte die Grundlage aller weiteren Forschungen bilden wird. Jentzsch.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik.
Hrsg. von A. Eucken und K. L. Wolf. Band 1, Abschnitt I. H. A. Kramers, Die Grundlagen der Quantentheorie. Gr.-8°. 222 S. Mit 12 Fig. Leipzig 1933. Akademische Verlagsges. m. b. H. Brosch. RM 18.—.

H. A. Kramers, der Mitarbeiter Bohrs aus den Entwicklungsjahren der Quantentheorie und als solcher stets noch interessiert an den Verbindungen zur klassischen Physik und erfüllt von großem Verantwortungsbewußtsein hinsichtlich klarer und systematischer Begriffsbildungen, gibt hier eine vorzügliche Darstellung der nichtrelativistischen Quantisierung bei den punktmechanischen Problemen. Die Art der Darstellung und der Aufbau des Buches weichen erheblich ab von den sonst üblichen und dürften auch didaktisch – zusammen mit der lehrbuchartigen Breite in der Entwicklung der Gedankengänge und der formalen Zwischenrechnungen – von großem Vorteil für alle nicht extrem theoretisch vorgebildeten Leser sein. Von einheitlichem Gesichtspunkt aus schreitet, unbekümmert um den historischen Gang der Entwicklung, der Verfasser fort von der Behandlung einfacher – d. h. hier begrifflich einfacher – zu der immer komplizierterer Systeme. So schließt sich an die Quantentheorie des freien und des nichtfreien Massenteilchens die des Mehrteilchensystems, die Transformationstheorie macht dann den Weg frei zur Diskussion allgemeinerer Problemstellungen, und den Abschluß gibt ein Kapitel über die Störungstheorie. Wenn auch zur Veranschaulichung konkrete Beispiele bereits behandelt sind, wird man die eigentlichen Anwendungen der Theorie anschließend an die hier gegebene Grundlegung erst im zweiten angekündigten Teil finden. Man wird ihm nun mit den besten Hoffnungen auf ebenso gutes Gelingen entgegensehen. R. Seeliger.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik.
Hrsg. von A. Eucken und K. L. Wolf. Band 6, Abschnitt III. H. Pose und R. Wierl†. Positive Korpuskularstrahlen. Gr.-8°. 284 S. Mit 201 Fig. im Text. Leipzig 1933. Akademische Verlagsges. m. b. H. Brosch. RM 28.—.

Angesichts der großen Fortschritte, welche die Kernphysik in den letzten Jahren gemacht hat, verdient ein Buch über positive Korpuskularstrahlen ganz besonderes Interesse, da die positiven Korpuskularstrahlen die wichtigsten Sonden sind, mit denen wir den Kernaufbau erforschen können. Allerdings würden wir auf Grund der letzten Forschungsergebnisse statt zwischen positiven Korpuskularstrahlen und Elektronenstrahlen wohl besser zwischen schweren und leichten Korpuskularstrahlen unterscheiden; denn die Neutronen würden sinngemäß im Rahmen des vorliegenden Werkes behandelt, die positiven Elektronen dagegen zweckmäßig im Zusammenhang mit den negativen Elektronen.

Im ersten Kapitel behandelt Pose zunächst die Entstehung von α-Strahlen aus dem radioaktiven Kern und die wesentlichen Eigenschaften des freien α-Teilchens, also Ladung, Masse und Geschwindigkeit. Hierauf werden diejenigen Effekte besprochen, welche durch Wechselwirkung von α-Teilchen mit der Elektronenhülle anderer Atome entstehen.

Im nächsten Kapitel wird die elastische Streuung von α-Teilchen an Atomkernen eingehend besprochen. Es werden uns hierdurch bereits eine Reihe von interessanten Tatsachen über das Innere der Kerne vermittelt. Besonders ausführlich sind im dritten Kapitel die Atomumwandlungsprozesse durch α-Teilchen behandelt. Etwas kurz ist nur der Abschnitt über die theoretischen Vorstellungen von der künstlichen Kernumwandlung gehalten. Dies liegt aber zum Teil darin begründet, daß unsere theoretischen Vorstellungen gerade auf diesem Gebiet noch sehr im Entwicklungsstadium stehen.

Die ersten beiden Kapitel des zweiten Abschnitts von Wierl bringen im wesentlichen die Ergebnisse der älteren Kanalstrahlenforschung. Daneben sind aber auch schon die modernen Methoden zur Erzeugung schnellster Kanalstrahlen besprochen, insbesondere die Methode von Lawrence und seinen Mitarbeitern und die Methode von Cockcroft und Walton. Ein eigenes Kapitel ist der Besprechung des Massenspektrographen gewidmet. In der Tabelle sämtlicher Isotopen wäre es vielleicht besser gewesen, nur die experimentell sichergestellten Atomgewichte der einzelnen Isotopen anzuführen, und die anderen, welche auf Grund einer durchaus nicht plausiblen Annahme errechnet sind, wegzulassen oder wenigstens einzuklammern. Das letzte Kapitel handelt von der Wechselwirkung von Kanalstrahlen mit Materie. Im ersten Abschnitt wird die Streuung und Beugung von Kanalstrahlen besprochen. Der nächste Abschnitt

bringt die Atomzertrümmerung durch Kanalstrahlen. Der letzte Abschnitt behandelt ziemlich eingehend die Ionisationsprozesse, welche beim Zusammenstoß von Kanalstrahlen mit Materie auftreten.

Das Buch ist infolge seines reichhaltigen Materials ein wertvolles Nachschlagewerk für den Spezialisten. Aber es wird durch seine klare und leicht verständliche Art auch demjenigen, der sich mit dem Gebiet erst näher vertraut machen will, die besten Dienste leisten. W. Riezler.

W. Kolhörster und L. Tuwim, Physikalische Probleme der Höhenstrahlung. Gr.-8°. 158 S. mit 61 Fig. Leipzig 1934. Akadem. Verlagsgesellschaft. Geh. RM 12.—.

Das vorliegende Heft umfaßt drei Sonderdrucke aus Band I und II der „Ergebnisse der kosmischen Physik" (herausg. von V. Conrad und L. Weickmann). Die beiden ersten, bereits 1931 erschienenen Kapitel beschäftigen sich mit dem Barometereffekt und dem Absorptionskoeffizienten der kosmischen Ultrastrahlung, während das dritte Kapitel, 1934 herausgegeben, ihre Richtungsverteilung behandelt. Unter dem Barometereffekt der Ultrastrahlung versteht man die Änderung der Ultrastrahlungsintensität bei Änderung des Barometerstandes, hervorgerufen durch veränderte Absorption in den über dem Beobachtungsort lagernden Luftmassen. Die Verff. behandeln die dabei auftretenden Probleme zunächst theoretisch und berechnen die Zusammenhänge zwischen den Absorptionskoeffizienten der Strahlung und dem zu erwartenden Barometereffekt, wenn man den Barometereffekt als solchen Absorptionseffekt auffaßt. Zahlreiche Abbildungen und graphische Darstellungen veranschaulichen dann die Meßanordnungen und die mit ihnen erhaltenen Resultate. Die ausführliche Diskussion kommt zu dem Ergebnis, daß die Messungen die Deutung des Barometereffekts als eines Absorptionseffektes bestätigen, daß aber auch noch andere Einflüsse, wahrscheinlich meteorologischer Art, vorliegen, die zu Schwankungen des Barometereffektes führen. In dem zweiten Kapitel (Absorptionskoeffizient) behandeln die Verff. zunächst allgemein auf 20 Seiten die Absorptionsgesetze bei Messungen mit Ionisationskammern und Zählrohren und besprechen dann die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten. Nach einer eingehenden Darstellung der Messungen der verschiedenen Forscher mit den verschiedensten Schwächungsmaterialien und nach einer kurzen Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse werden die einzelnen μ-Werte in einer ausführlichen Tabelle zusammengestellt. Doch dürfte es dem nicht mit der Materie eingehend vertrauten Leser schwer fallen, aus den zahlreichen dort aufgeführten Einzelmessungen ein einheitliches Bild zu gewinnen. Wie bereits erwähnt, sind diese zwei Kapitel schon 1931 abgeschlossen und veröffentlicht (Bd. I d. Erg. d. kosm. Phys.). Die Darstellung kann also die zahlreichen neuen Arbeiten auf diesem Gebiet nicht enthalten. Sie braucht aber trotzdem — von einigen Stellen abgesehen — nicht als veraltet angesehen zu werden und besonders die allgemeinen Ableitungen enthalten vieles, was auch heute noch dem Forscher auf diesem Gebiet von Nutzen ist.

Das dritte Kapitel ist überschrieben: Richtungsverteilung der Höhenstrahlung. Dieser Titel trifft nicht ganz den Inhalt der Arbeit. Denn von den 65 Seiten befassen sich allein 30 Seiten mit der Theorie des vertikalen Zählrohreffektes von besprochen (Ionisationskammer, Zählrohr, Wilsonkammer). Die Diskussion der verwerteten Messungen führt zu dem Ergebnis, daß die Ultrastrahlung im Weltenraum im Mittel gleichmäßig verteilt ist, entsprechend auf die Erdatmosphäre auftrifft und beim schrägen Durchsetzen der Luft gemäß dem Absorptionswege geschwächt wird, wodurch die beobachtete Richtungsverteilung zustande kommt. Auf Unterschiede zwischen Ionisationskammer- und Zählrohrmessungen wird besonders hingewiesen. Die letzten sechs Seiten enthalten Zahlenwerte der Exponentialfunktion, der Φ-Funktion und mehrerer Zählrohrfunktionen. Jedem der drei Kapitel ist ein Literaturverzeichnis beigefügt, das für die beiden ersten bis Anfang 1931 und für das letzte Kapitel bis Anfang 1933 geht. Steinke.

NACHRICHTEN.

Vom Lehramt zurück: Der Privatdozent für Mathematik an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Michael Sadowsky.

Gestorben: Der emeritierte Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Hannover Geh. Regierungsrat Dr. Ludwig Kiepert.

Die Fürstlich Jablonowskische Gesellschaft schreibt einen Preis von 500 RM für eine Arbeit, die entweder auf experimentellem oder theoretischem Wege einen wesentlichen Fortschritt in unseren Kenntnissen über den **Ordnungs- und Bewegungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten** herbeiführt, aus. Auskunft erteilt der Sekretär der Gesellschaft für das Jahr 1934 Professor K. H. Scheumann, Leipzig C 1, Talstraße 38.

Gesuche.

Promovierter Physiker
mit guten Zeugnissen sucht zwecks weiterer Ausbildung
Assistentenstellung
an Universitäts- oder Hochschulinstitut.
Zuschriften unter **S. H. 52** an den Verlag erbeten.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.